

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ALINE DO NASCIMENTO RODRIGUES

Estudo de comutação resistiva em filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  para aplicação em dispositivos de “memória resistiva de acesso aleatório” (RRAM) e interruptor eletrônico (IE)

SÃO CRISTÓVÃO  
2018

**ALINE DO NASCIMENTO RODRIGUES**

Estudo de comutação resistiva em filmes finos  
de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  para aplicação em dispositivos de  
“memória resistiva de acesso aleatório” (RRAM) e  
interruptor eletrônico (IE)

Tese apresentada ao Núcleo  
de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de  
Sergipe como requisito  
parcial para obtenção do  
título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

São Cristóvão  
2018

ALINE DO NASCIMENTO RODRIGUES

Estudo de comutação resistiva em filmes finos de  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  para aplicação em dispositivos de “memória  
resistiva de acesso aleatório” (RRAM) e interruptor  
eletrônico (IE)

Tese apresentada à  
Universidade Federal de  
Sergipe como requisito  
parcial para obtenção do  
título de Doutora em Física.

APROVADA EM \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Nome do Orientador  
Universidade Federal de Sergipe

---

Nome do Professor da Banca  
Universidade .....

---

Nome do Professor da Banca  
Universidade .....

---

Nome do Professor da Banca  
Universidade .....

São Cristóvão  
2018

À MINHA MÃE (IN MEMORIAM).

# AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Ana Maria do Nascimento (*in memoriam*) por tudo que fez por mim durante toda a sua amada existência, sendo meu estímulo permanente e minha referência de amor.

Ao meu irmão, Caio Breno, pelo apoio constante, parceria, amizade e uma relação maravilhosa de irmãos.

Ao meu marido, George Lucas, pela força, compreensão, apoio, paciência e dedicação. Por ser um porto seguro nas minhas aflições! Te amo muito!

À minha filhinha, Anne Marie, por ser meu novo estímulo e uma fonte de amor inesgotável. Que um dia entenda que mamãe esteve ausente algumas vezes por caminhar neste projeto de vida.

Aos meus familiares em geral pelo apoio e incentivo, e por entenderem o afastamento em várias ocasiões. Em especial minha querida sogra Maristela Ribeiro por sempre me dar o suporte quando precisei, cuidando muito bem do meu maior tesouro, para que este projeto pudesse caminhar em vários momentos.

Aos meus amigos de pesquisa: Adolfo Henrique, Marco Buzinaro, Eduardo Valença, Diogo Martins, Karoline Ferreira, Meirielle Marques, Yvens Pereira e Daniel Andrade pela companhia nos estudos, reuniões científicas e na vida. Cada um contribuiu com minha formação neste doutorado. Agradeço também aos meus demais amigos do DFI, em especial Maria Oliveira, Michelle Oliveira, Daniela Balbino, Socorro Andrade, Cledson dos Santos, Coutinho Vieira, Afrânio Manoel e todos aqueles que convivi no DFI nestes quatro anos.

Aos meus amigos externos a Ufs, que também participaram dessa caminhada neste projeto, mesmo que sendo ombro amigo: Irmã Diva, Ana Carolina, Alisson Diego, Carla Souza, Elivânia Basso, Aparecida de Jesus, Munik Freitas, Wildson Aragão.

A Edison Plaza que foi meu orientador no mestrado e que me apoiou grandemente em toda minha jornada.

À minha psicóloga Beatriz Moura que me ajudou a conseguir concluir este doutorado, e ainda por cima, terminar saudável e feliz.

Ao meu orientador Marcelo Andrade Macêdo por sempre me acolher nas idas e vindas ao grupo de pesquisa desde a iniciação científica até o doutorado; por ser paciente, me apoiar, acreditar, confiar em mim e impulsionar a caminhada.

À Capes pelo apoio financeiro indispensável para a concretização deste trabalho.

## RESUMO

Os dispositivos de filmes finos de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO, Pt/ZnO/Cu/ITO, Pt/ZnO/Cu/Fenolite e Pt/ZnO/Cu/Pt foram depositados utilizando um sistema de pulverização catódica para deposição das camadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Cu e Pt. Como eletrodo superior foi utilizada uma ponta de Pt e como eletrodo inferior foram utilizados ITO (comercial), Pt e Fenolite (comercial). Medidas elétricas foram realizadas a fim de verificar a existência do comportamento de Comutação Resistiva e curvas  $I \times V$  foram obtidas. Para o dispositivo Pt/ZnO/Cu/ZnO/Pt depositado à temperatura ambiente, nenhuma comutação resistiva foi encontrada. Para a amostra Pt/ZnO/Cu/ZnO/Pt fabricada com aquecimento de 200 °C durante a deposição do filme de ZnO foi encontrado um comportamento de comutação Threshold (não volátil). O dispositivo Pt/ZnO/Cu/ITO exibiu comportamento de comutação resistiva unipolar na polarização negativa. O dispositivo Pt/ZnO/Cu/Fenolite exibiu comportamento de comutação resistiva com processo de formação. Para o dispositivo baseado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a comutação resistiva foi obtida também na polarização negativa. O modelo filamentar por migração de vacâncias de oxigênio é sugerido para explicar o comportamento de comutação resistiva encontrado nas amostras. As medidas de retenção dos dispositivos Pt/ZnO/Cu/ITO e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO mostraram boa distinção entre os estados de alta e baixa resistência com o passar do tempo, o que evidencia o potencial destes dispositivos para serem aplicados em dispositivos de memória não volátil.

**Palavras-Chave:** Comutação resistiva. Filmes finos. Pulverização catódica. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ZnO. RRAM.

**ABSTRACT**

The thin film devices of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO, Pt/ZnO/Cu/ITO, Pt/ZnO/Cu/Phenolite and Pt/ZnO/Cu/Pt films were deposited using a magnetron sputtering system for deposition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Cu and Pt layers. As a top electrode a Pt tip was used and ITO (commercial), Pt and Phenolite (commercial) were used as the bottom electrode. Electrical measurements were forced to verify the existence of Resistive Switching behavior and curves  $I \times V$  were achieved. For the Pt/ZnO/Cu/ZnO/Pt device deposited at room temperature, no resistive switching was found. A Threshold (non-volatile) switching behavior was found for a Pt/ZnO/Cu/ZnO/Pt sample made with 200 ° C heating during a ZnO film deposition. The Pt/ZnO/Cu/ITO device presented unipolar resistive switching behavior in the negative polarization. The Pt/ZnO/Cu/Phenolite device presented the resistive switching behavior with the formation process. For the device based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the resistive switching was also associated with negative polarization. The filament migration model is suggested to explain the resistive switching behavior in the samples. As retention measures of the devices Pt/ZnO/Cu/ITO and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO The good combination between high and low resistance states over time in non-volatile memory devices.

**Keywords:** Resistive switching. Thin films. Magnetron sputtering. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ZnO. RRAM



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Representação esquemática mostrando o comportamento unipolar da comutação resistiva [8]. .....	29
<b>Figura 2-</b> Representação esquemática mostrando o comportamento bipolar da comutação resistiva [8]. .....	30
<b>Figura 3-</b> Representação esquemática do comportamento de comutação <i>Threshold</i> [8]. .....	31
<b>Figura 4-</b> Representação esquemática dos dois tipos de estrutura dos dispositivos de comutação resistiva: (a) estrutura do tipo capacitor; (b) estrutura do tipo planar [8]. A sigla E.S. significa Eletrodo Superior e a sigla E.I. significa Eletrodo inferior. ....	32
<b>Figura 5-</b> Comutação resistiva do dispositivo Zr (Ta, Al, Au)/TaO <sub>x</sub> /Pt: em (a) e (d) mostram os resultados para os dispositivos Al(20 nm)/TaO <sub>x</sub> /Pt e Au(20 nm)/TaO <sub>x</sub> /Pt, respectivamente, onde não foi encontrado o comportamento de comutação resistiva; em (b) e (c), a curvas $I \times V$ exibem o comportamento de comutação resistiva para os dispositivos Zr(20 nm)/TaO <sub>x</sub> /Pt e Ta(20 nm)/TaO <sub>x</sub> /Pt. Estes resultados mostram a influencia da mudança do material do eletrodo superior no comportamento de comutação resistiva. ....	34
<b>Figura 6-</b> Influência do limitador de corrente (LC) nas características $I \times V$ : (a) com um LC elevado, acima de 20 mA [45]; em (b) um LC de 7mA já interrompe os ciclos de comutação[25]. ....	36
<b>Figura 7-</b> Corrente x LC: medidas $I \times V$ mostrando como o aumento da LC provoca um aumento do fluxo da corrente, devido ao fato de uma alta LC provocar a formação de um filamento mais resistente, suportando uma alta densidade de corrente[45]. ....	37
<b>Figura 8-</b> Ajuste feito da curva $I \times V$ do dispositivo Al/HfO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti que exibiu comportamento bipolar de comutação resistiva, onde seu mecanismo de condução para o estado HRS foi o SCLC [46]. ....	38
<b>Figura 9-</b> Ajuste para o dispositivo Pt/ZnO/Pt mostrando os mecanismos de condução: para o LRS e o HRS (em baixos campos elétricos) foi ôhmico, e para o HRS em altos campos elétricos foi atribuído	

à emissão Poole-Frenkel[22], em que  $J$  é a densidade de corrente,  $E$  é o campo elétrico. .... 39

**Figura 10-** Mecanismo Schottky exibida pelo dispositivo Pt/ZrO<sub>2</sub>/Pt para o estado HRS que apresentou comportamento unipolar de comutação resistiva [47]. .... 40

**Figura 11-** Mecanismo de condução Fowler-Nordheim exibido pelo dispositivo Pt/HfO<sub>x</sub>/TiN (PHT) mas não encontrado na amostra Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN (THT) [49], em que  $J$  é a densidade de corrente. .... 41

**Figura 12-** Representações esquemáticas dos tipos de estruturas para comutação resistiva: (a) do tipo capacitor e (b) do tipo planar. A disposição dos filamentos condutores durante o processo de SET é exibida em ambas. .... 43

**Figura 13-** MEV mostrando filamento condutor formado no dispositivo Ni/CuO/Ni com estrutura planar, em que foi feito um corte do filamento e, posteriormente, um novo filamento foi criado a partir deste [50]. .... 44

**Figura 14-** Micrografias exibindo múltiplos filamentos condutores no dispositivo metal/CuO/metal (metal = Pt e Ni) em (a); e filamento único condutor em um dispositivo monocristal Pt/CuO/Pt em (b) [50]. .... 45

**Figura 15-** Acompanhamento *In situ* do crescimento de um filamento condutor no dispositivo Pt/ZnO/Pt, por meio de TEM, com identificação de comportamento unipolar de comutação resistiva [51] ..... 46

**Figura 16-** Micrografia via microscopia de força atômica para os estados LRS e HRS do dispositivo TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si [52] ..... 47

**Figura 17-** Imagem térmica da estrutura monocristalina SrTiO<sub>3</sub> dopada com Cr sob forma da estrutura planar Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt [53]. .... 48

**Figura 18-** Estrutura multicamadas de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) representação esquemática da multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) curvas  $I \times V$  da multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tratamento térmico de 800°C e 900°C; (c) e (d) características de retenção para a multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 600°C e 900°C. .... 49

**Figura 19-** Efeito Representação esquemática da inserção de camadas de filmes finos de Al na estrutura multicamada amorfa AlO<sub>x</sub> [55]. .... 50

<b>Figura 20-</b> Curvas $I \times V$ de comutação resistiva (a) para monocamada de $\text{AlO}_x$ (S1), (b) dupla camada $\text{AlO}_x$ (S2), e (c) tricamada $\text{AlO}_x$ (S3).....	51
<b>Figura 21-</b> Micrografia exibindo a topologia da superfície, (a) e (d); e o perfil, (b) e (e), das amostras $\text{VO}_x/\text{Pt}$ e $\text{VCrO}_x/\text{Pt}$ [13]. ....	52
<b>Figura 22-</b> Tipos de comutação Threshold encontrado nos dispositivos $\text{Pt}/\text{VO}_x/\text{Pt}$ em (a) e $\text{Pt}/\text{VCrO}_x/\text{Pt}$ em (b) [13]. ....	53
<b>Figura 23-</b> Representação esquemática da estrutura vertical $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ contendo o filme fino de $\text{ZnO}$ com 2h de deposição.....	58
<b>Figura 24-</b> Difratoograma das amostras de $\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ depositadas em temperatura ambiente e em uma temperatura de 200 °C. ....	59
<b>Figura 25-</b> Curva $I \times V$ da amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ em temperatura ambiente e LC de 1 mA. O gráfico inserido mostra a região inicial exibindo o comportamento ôhmico.....	60
<b>Figura 26-</b> Curva $I \times V$ para a amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ com limitador de 5 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico seguido de uma condução não linear devido a efeito térmico.....	61
<b>Figura 27-</b> Curva $I \times V$ para a amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ com LC de 10 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico seguido de uma condução não linear devido a efeito de temperatura.....	62
<b>Figura 28-</b> Curva $I \times V$ para a amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ com LC de 1 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico. ....	63
<b>Figura 29-</b> Curva $I \times V$ para a amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ com LC de 5 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico. ....	64
<b>Figura 30-</b> Curva $I \times V$ para a amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ com LC de 10 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico. ....	65

<b>Figura 31-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para um teste bipolar sob LC de 1 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região em que ocorre o SET e um RESET.....	66
<b>Figura 32-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para um teste bipolar sob LC de 5 mA. ....	67
<b>Figura 33-</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento não linear da corrente. ....	68
<b>Figura 34-</b> Curva $I \times V$ do teste bipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. Foi encontrado apenas um comportamento de comutação Threshold. ....	69
<b>Figura 35-</b> Curva $I \times V$ do teste bipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. Foi encontrado um comportamento de comutação Threshold para uma LC de 5mA. ....	70
<b>Figura 36-</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 1 mA.....	71
<b>Figura 37-</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 5 mA.....	72
<b>Figura 38 -</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 10 mA.....	73
<b>Figura 39 -</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 1 mA. ....	74
<b>Figura 40-</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 5 mA.....	75
<b>Figura 41-</b> Curva $I \times V$ do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 10 mA.....	76
<b>Figura 42 -</b> Representação esquemática da estrutura Pt/ZnO/Cu/Fenolite, em que o fenolite (Cu) é utilizado como eletrodo inferior que é aterrado. ....	77
<b>Figura 43-</b> a) placa de Fenolite sem nenhum filme depositado; b) amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite.....	78

<b>Figura 44-</b> Comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite com um limitador de corrente de 5 mA. Três ciclos são obtidos a fim de analisar a comutação resistiva dessa amostra.....	79
<b>Figura 45-</b> Comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite com um limitador de corrente de 10 mA para quatro ciclos de comutação resistiva.....	80
<b>Figura 46-</b> Representação esquemática da estrutura Pt/ZnO/Cu/ITO/Vidro. ....	81
<b>Figura 47-</b> Difrátograma da estrutura Pt/ZnO(2h)/Cu(7min)/ITO em que os picos do ITO, CU e ZnO foram encontrados. ....	82
<b>Figura 48-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa. ....	83
<b>Figura 49-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa exibindo dois ciclos de comutação resistiva (ciclos 1 e 8) para evidenciar que a amostra exibe a comutação resistiva.....	84
<b>Figura 50-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA e 3 mA na polarização negativa exibindo a influência da LC no comportamento de comutação resistiva. ....	85
<b>Figura 51-</b> Ajuste feito da curva $I \times V$ da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA a fim de entender o mecanismo de condução de corrente nesta amostra.....	86
<b>Figura 52-</b> Curva de retenção da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO com uma tensão de leitura de -0.1 V. ....	87
<b>Figura 53-</b> Representação esquemática da estrutura Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO. ....	88
<b>Figura 54-</b> Perfil de profundidade em função da porcentagem atômica da amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/ITO/vidro que foi utilizada como referência na estimativa dos valores de espessura.....	89
<b>Figura 55-</b> Difrátograma da amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO. ....	90
<b>Figura 56-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa. ....	91
<b>Figura 57-</b> Curva $I \times V$ da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO sob LC de 1 mA, 5 mA e 7 mA na polarização negativa exibindo a influência da LC no comportamento de comutação resistiva. ....	92

<b>Figura 58-</b> Curvas $I \times V$ da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO sob LC de 1 mA exibindo apenas o processo de SET. O dispositivo apresenta boa repetibilidade. ....	93
<b>Figura 59-</b> Curvas $I \times V$ da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO sob LC de 1 mA exibindo apenas o processo de RESET. O dispositivo apresenta boa repetibilidade. ....	94
<b>Figura 60-</b> Curva de retenção da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO uma tensão de leitura de -0.1 V. ....	95
<b>Figura 61-</b> Ajuste feito da curva $I \times V$ da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO sob LC de 1 mA a fim de entender o mecanismo de condução de corrente nesta amostra. ....	96
<b>Figura 62-</b> representação esquemática do mecanismo de condução na amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO. ....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

RRAM	Resistive Random Access Memory
HRS	High Resistance State
LRS	Low Resistance State
MIM	Metal – Isolante – Metal
LC	Limitador de corrente
SCLC	Space-Charge Limited Current
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Varredura Transmissão
C-AFM	Conductive Atomic Force Microscopy
PVD	Physical Vapor Deposition
DRX	Difratometria de raios X
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy

## Sumário

INTRODUÇÃO.....	26
<b>1- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>29</b>
1.1- Comportamentos de comutação resistiva .....	29
1.2- Tipos de dispositivos.....	32
1.3- Materiais utilizados nos dispositivos .....	33
1.4- Modelos para a comutação resistiva.....	34
1.5- Mecanismos de condução.....	38
<b>2- Revisão da literatura .....</b>	<b>43</b>
2.1- Efeito do tratamento térmico no comportamento de comutação resistiva de uma estrutura multicamada .....	48
2.2- Efeito da inserção de uma camada metálica entre camadas de $\text{AlO}_x$ .....	50
2.3- Comportamento de comutação <i>Threshold</i> dos dispositivos $\text{Pt}/\text{VO}_x/\text{Pt}$ e $\text{Pt}/\text{VCrO}_x/\text{Pt}$ .....	52
<b>3- Metodologia.....</b>	<b>55</b>
<b>4- Resultados e discussão .....</b>	<b>58</b>
4.1- Amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Vidro}$ depositada à temperatura ambiente- teste unipolar.....	58
4.2- Amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}$ depositada à temperatura ambiente- teste bipolar.....	66
4.3- Amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}$ depositada à uma temperatura de 200 °C - teste unipolar .....	68
4.4- Amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}$ depositada em uma temperatura de 400 °C - teste unipolar positivo.....	71
4.5- Amostra $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{Pt}$ depositada à temperatura de 400 °C - teste unipolar negativo .....	74



4.6- Amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite depositada à temperatura ambiente .....	77
4.7- Amostra Pt/ZnO/Cu/ITO depositada à uma temperatura ambiente .....	81
4.8- Amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ITO depositada em uma temperatura ambiente .....	88
5- Conclusões .....	98
Referências .....	100

## INTRODUÇÃO

A ciência e a indústria tecnológica se empenham constantemente na busca por materiais que possibilitem o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos que proporcionem melhor aplicabilidade em aparelhos celulares (*smartphones*), computadores, *tablets*, entre outros, com funcionamento à temperatura ambiente; e que tais materiais possibilitem miniaturização dos componentes sem comprometer capacidade de armazenamento de dados.

Um dos campos de pesquisas mais atrativos atualmente é a comutação do estado resistivo dos materiais, que desponta como possibilidade de uma manipulação não volátil da resistência de materiais e tem aplicação direta em dispositivos de memória conhecidos como memória resistiva de acesso aleatório (RRAM, do inglês *Resistive Random Access Memory*), sendo estas memórias não voláteis, ou seja, os dados não são perdidos mediante interrupção do fornecimento de energia.

Um dispositivo de memória não volátil promissor deve apresentar algumas características desejáveis como baixo custo dos materiais utilizados na fabricação, baixa tensão de operação de leitura aliado com uma alta velocidade, alta densidade de armazenamento de dados e, sobretudo, que possua uma estrutura simples [1]–[3].

Atualmente, dispomos de vários tipos de memórias com destaque para as memórias *Flash* que apresentam melhor desempenho (alta densidade e baixo custo de produção) em relação às demais existentes. Porém, as memórias *Flash* apresentam algumas desvantagens, tais como, ciclos de gravação bastante curtos (pequena durabilidade e reprodutibilidade), velocidade de gravação insatisfatória (muito baixa) e necessidade de altas tensões para ativar as operações de gravação. Outro ponto importante e amplamente desvantajoso é a sua escalabilidade que em um futuro próximo atingirá sua limitação, levando à comunidade científica a procurar novos materiais que exibam propriedades de memória não volátil com boa escalabilidade[4].

Neste cenário, as memórias RRAM despontam como estruturas altamente escaláveis, além de exibirem alta velocidade de operação de leitura e escrita[5], por isso despertam a atenção da comunidade científica para o seu estudo. Tais

características potencializam os dispositivos como promissores candidatos à próxima geração de memórias não voláteis e, além disso, o baixo custo e a estrutura simples viabilizam o barateamento dos dispositivos eletrônicos.

Umas das aplicações tecnológicas mais interessantes e promissoras das memórias RRAM são as telas flexíveis que são dispositivos eletrônicos que, em comparação com os modelos atuais de tela de vidro, são bem mais resistentes ao impacto (por exemplo, o impacto de uma queda ao chão). A flexibilidade das telas desperta grande interesse dos pesquisadores devido à crescente demanda por melhoria dos dispositivos eletrônicos móveis (*tablets*, *smartphones* etc.). As telas flexíveis que são empregadas nos dispositivos chamados de *e-paper* (papel eletrônico) estão sendo estudadas porque a utilização delas pode eliminar a necessidade de papéis comuns em livros e jornais tradicionais, contribuindo, de certa forma, para um menor impacto ao meio ambiente [6 – 7].

Um dispositivo RRAM baseia-se no fenômeno de Comutação Resistiva que é a alteração do estado resistivo dos materiais pela aplicação de uma tensão de polarização, comutando o dispositivo de um estado de alta resistência, denominado HRS (*High Resistance State*) para um estado de baixa resistência, denominado LRS (*Low Resistance State*), e esse processo é chamado de SET e ocorre em um valor de tensão, denominado  $V_{SET}$ . Ao retornar para o estado de alta resistência, denominado RESET, a tensão é denominada  $V_{RESET}$ . Em algumas estruturas, um processo de formação se faz necessário para ativar o dispositivo, levando-o para o estado de baixa resistência, porém exigindo um alto valor de tensão, denominado  $V_{FORMING}$ . A estrutura de um dispositivo RRAM é do tipo Metal – Isolante – Metal, conhecido pela sigla MIM, onde o isolante geralmente é um material semiconductor e se apresenta em dois tipos de estruturas: planar ou do tipo capacitor[8].

O efeito de Comutação Resistiva exhibe comportamento unipolar, quando a comutação ocorre independente da polaridade da tensão, ou bipolar, quando a polaridade da tensão define onde ocorre a comutação. A sua origem tem sido atribuída principalmente à formação e ruptura de um caminho filamental condutor dentro de uma matriz isolante, devido à migração de vacâncias de oxigênio ou migração catiônica (cátions provenientes de um eletrodo reativo)[9]; outros autores apontam para efeitos de interface em associação com a barreira de Schottky[10].

Um outro tipo de comportamento que foi também encontrado em alguns materiais é o *Threshold*, que é quando o dispositivo comuta entre os estados HRS e LRS, e isto ocorre geralmente nos limites das curvas[11]. Este tipo de comportamento não se encaixa como dispositivo de memória não volátil, já que a mudança de polaridade ocasiona quase que imediatamente a mudança do estado resistivo de LRS para o HRS. Isto implica que o dispositivo é volátil e não pode ser empregado como componente de memória RAM não volátil. Porém, este tipo de dispositivo pode ser empregado como interruptor eletrônico em um circuito com integração de RRAM, com o objetivo de conseguir uma alta densidade, além de suprimir correntes de fuga neste circuito, que inviabiliza a integração das RRAM em matrizes 3D e, além disso, pode provocar erros de programação e leitura, e um aumento de consumo de energia por bit. Uma associação de um elemento seletor (interruptor eletrônico) com um elemento de memória evita as correntes de fuga nos circuitos integrados[12]–[14].

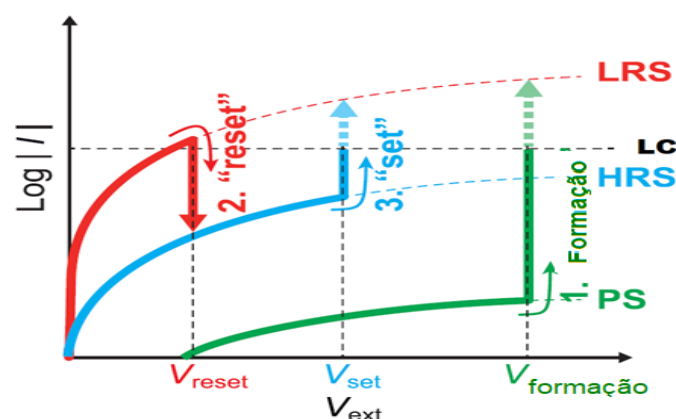
O objetivo deste estudo é analisar amostras de filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  para aplicação em dispositivos de memória não volátil (RRAM) e como interruptor eletrônico (volátil), a fim de aplicá-los em dispositivos eletrônicos, como os de armazenamento de dados.

## 1- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1- Comportamentos de comutação resistiva

A comutação resistiva apresenta três comportamentos típicos: unipolar, bipolar e *Threshold*. Estes comportamentos podem ser encontrados nas mais variadas formas de produção do dispositivo RRAM, onde é possível, em algumas estruturas, uma transição de um comportamento em outro, pela alteração de algum parâmetro (espessura do filme isolante, por exemplo).

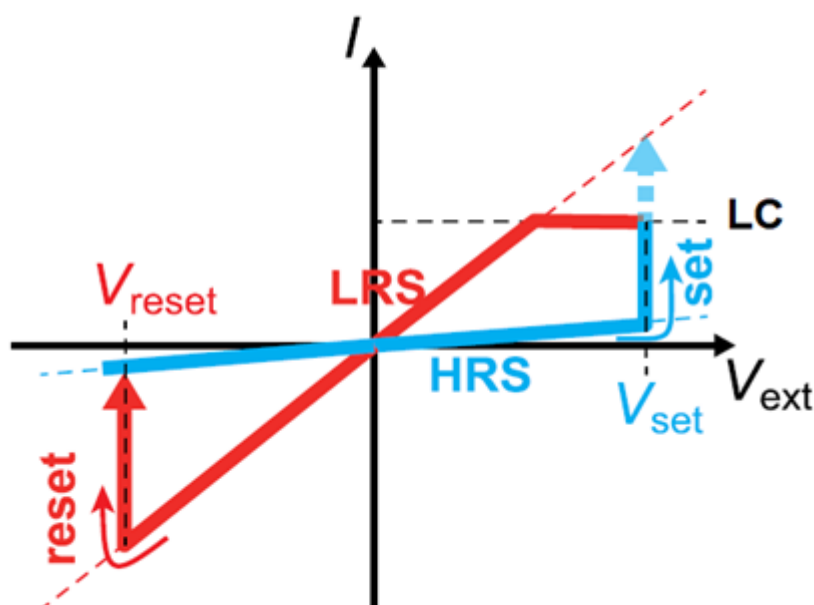
O comportamento unipolar não apresenta dependência com a polaridade da varredura de tensão. Esse comportamento está representado esquematicamente na Figura 1. Com o dispositivo inicialmente isolante (amostra virgem) é feita uma varredura onde em  $V_{\text{FORMING}}$  (1) ocorre uma elevação brusca da corrente, indicando a formação dos filamentos condutores. Reiniciando o processo (2), observa-se que a corrente aumenta rapidamente porque já existem caminhos com resistência baixa. Entretanto, a alta corrente provoca aquecimento desses filamentos, indicado pela queda abrupta dela. Durante a terceira varredura de corrente, o processo de formação ocorre em valor menor de tensão, provavelmente ocasionado pelo estado mais condutor da amostra. A fim de que o dispositivo não seja danificado, um limitador de corrente (LC) é utilizado[8].



**Figura 1-** Representação esquemática mostrando o comportamento unipolar da comutação resistiva [8].

O comportamento bipolar apresenta uma dependência com polaridade da tensão. Conforme o esquema da Figura 2, com o dispositivo inicialmente isolante (amostra virgem) é feita uma varredura onde em  $V_{SET}$  ocorre uma elevação brusca da corrente, indicando que os filamentos condutores foram formados.

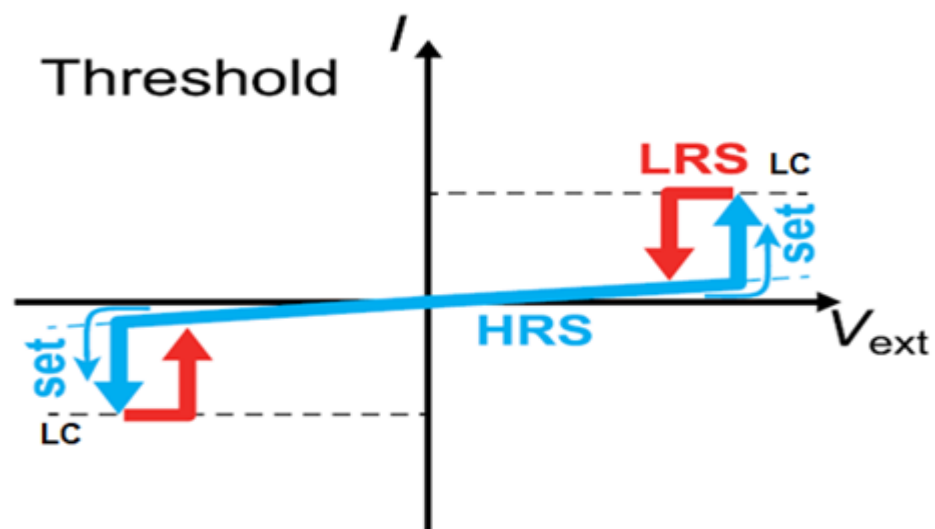
Reinicia-se o processo com uma varredura na tensão oposta e observa-se que a corrente aumenta rapidamente devido aos caminhos com resistência baixa formados. Entretanto, a alta corrente provoca aquecimento desses filamentos, indicado pela queda abrupta dela na outra polaridade. Uma terceira varredura de corrente é feita e o processo de formação ocorrerá na mesma polaridade em que se deu o SET[8]. A fim de que o dispositivo não seja danificado, o limitador de corrente é utilizado.



**Figura 2-** Representação esquemática mostrando o comportamento bipolar da comutação resistiva [8].

A comutação denominada *Threshold* é o terceiro tipo possível de comportamento de comutação resistiva. Este tipo de comportamento está esquematizado na Figura 3, com o dispositivo inicialmente isolante (amostra virgem) é feita uma varredura de modo que em  $V_{SET}$  ocorre uma elevação brusca

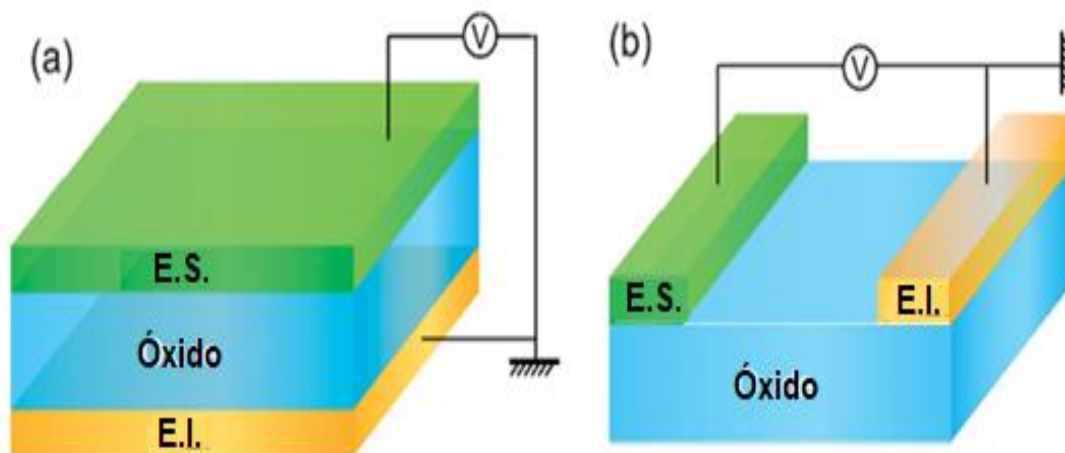
da corrente (sendo necessário um limitador de corrente para não danificar o dispositivo), indicando a formação dos filamentos condutores. Reiniciando o processo com uma varredura na tensão oposta observa-se a queda da corrente devido a dissolução que ocorre nos filamentos condutores, por efeito térmico ou ainda pelo efeito da migração iônica que pode ocorrer pela mudança de polaridade. Este tipo de comportamento, apesar de não poder ser aplicado em dispositivos de memória RRAM, pode ser utilizado, por exemplo, como interruptor eletrônico [8-12].



**Figura 3-** Representação esquemática do comportamento de comutação *Threshold* [8].

## 1.2- Tipos de dispositivos

Os dispositivos RRAM são fabricados sob duas possíveis formas de estrutura: planar e tipo capacitor. A diferença principal entre estas duas estruturas é a possibilidade de poder comprovar com a estrutura planar, através de micrografias, a existência de filamentos condutores no filme isolante, pois a visualização dos filamentos é inviabilizada na estrutura do tipo capacitor. A Figura 4 mostra uma representação esquemática desses dois tipos de estruturas, que são conhecidas como estruturas MIM, Metal-Isolante-Metal, onde este metal pode ser algum material que seja bom condutor elétrico[8]. O dispositivo RRAM pode ser monocamada, bicamada e multicamada.



**Figura 4-** Representação esquemática dos dois tipos de estrutura dos dispositivos de comutação resistiva: (a) estrutura do tipo capacitor; (b) estrutura do tipo planar [8]. A sigla E.S. significa Eletrodo Superior e a sigla E.I. significa Eletrodo inferior.

Ao aplicar uma tensão ao eletrodo superior nos dispositivos das figuras 4 (a) e (b), a resistência elétrica do filme isolante diminui com a varredura de tensão. Ao atingir o estado de mais baixa resistência haverá fluxo de corrente pelo filme e pode ser devido: a filamentos condutores que são formados; ou a uma modulação da barreira de potencial nas interfaces entre a camada do eletrodo e do filme isolante; ou ainda devido a um armadilhamento e

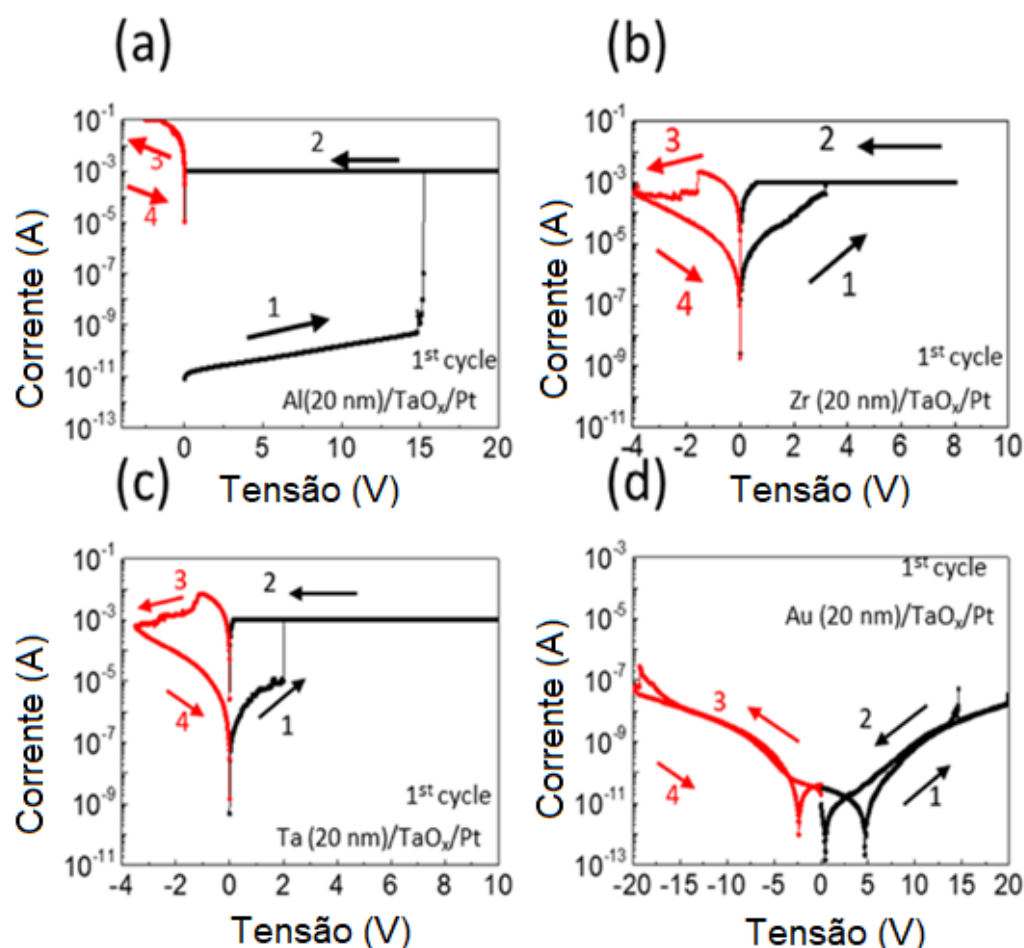


desarmadilhamento dos portadores de carga que são injetados no eletrodo superior. Ao cessar o fornecimento de energia, os dispositivos mantêm-se no estado de baixa resistência e isso é denominado efeito de memória.

### 1.3- Materiais utilizados nos dispositivos

A literatura sobre o comportamento de comutação resistiva possui uma imensa quantidade e variedade de materiais que são utilizados nesse estudo. Para os eletrodos, é possível classificá-los em dois tipos: eletrodos inertes, que é o caso da Pt, Au e TiN; e os eletrodos ativos, que são exemplos Ti, Ni, Ta, Al, Ag e Cu, entre outros largamente utilizados[15]–[20]. Para os filmes isolantes, são reportados óxidos binários de metal de transição, como ZnO[21]–[24], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[25]–[28], TiO<sub>2</sub>[29], ZrO<sub>2</sub>[30], HfO<sub>2</sub>[30], peroviskitas tais como BaTiO<sub>3</sub>[31], materiais orgânicos[32] e óxidos mais complexos como o ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[33]. Um mesmo material pode, por exemplo, apresentar dois tipos diferentes de comportamentos, podendo haver uma coexistência entre eles[34] ou ainda uma transição de um comportamento a outro[13], [35], pois qualquer modificação na fabricação do dispositivo pode gerar comportamentos distintos, como por exemplo a mudança da estequiometria[36].

A figura 5 exibe como o comportamento de comutação resistiva do dispositivo Zr(Ta, Al, Au)/TaO<sub>x</sub>/Pt foi influenciado pelo tipo de eletrodo superior utilizado. A figura 5 (a) mostra o resultado do primeiro ciclo da curva  $I \times V$  do dispositivo Al(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt, em que o comportamento de comutação resistiva não foi encontrado. Nas figuras 5 (b) e 5 (c), os primeiros ciclos da curva  $I \times V$  são exibidos, para os dispositivos Zr(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt e Ta(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt, respectivamente, e é possível ver o comportamento bipolar de comutação resistiva. A figura 5 (e) mostra o primeiro ciclo da curva  $I \times V$  do dispositivo Au(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt e o comportamento de comutação resistiva não foi encontrado. Isso mostra como a mudança do eletrodo superior influenciou o comportamento da comutação resistiva nestas estruturas.



**Figura 5-** Comutação resistiva do dispositivo Zr (Ta, Al, Au)/TaO<sub>x</sub>/Pt: em (a) e (d) mostram os resultados para os dispositivos Al(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt e Au(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt, respectivamente, onde não foi encontrado o comportamento de comutação resistiva; em (b) e (c), as curvas I x V exibem o comportamento de comutação resistiva para os dispositivos Zr(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt e Ta(20 nm)/TaO<sub>x</sub>/Pt. Estes resultados mostram a influência da mudança do material do eletrodo superior no comportamento de comutação resistiva.

#### 1.4- Modelos para a comutação resistiva

Para explicar o comportamento da comutação resistiva são propostos na literatura os seguintes modelos: filamentos condutores[9],[37],[38], carga-armadilha[39], ferroeletricidade[40], [41] e transição isolante – metal[42], [43].

No modelo de transição isolante-metal ocorre uma dopagem do filme isolante devido à injeção de cargas eletrônicas durante a varredura de tensão, levando o filme a uma transição de isolante a metal. O modelo da ferroeletricidade explica como a corrente de tunelamento dentro do filme isolante é influenciada pela direção de polarização ferroelétrica. No modelo de carga-armadilha a injeção eletrônica via tunelamento em campos elétricos elevados e posterior aprisionamento destas cargas injetadas em defeitos ou nanopartículas no isolante ocasiona uma modificação da barreira eletrostática na estrutura MIM, ou seja, altera a resistência do filme. Este é um modelo de interface, onde o armadilhamento modifica a barreira Schottky[10] e, conseqüentemente, leva o dispositivo ao estado ON.

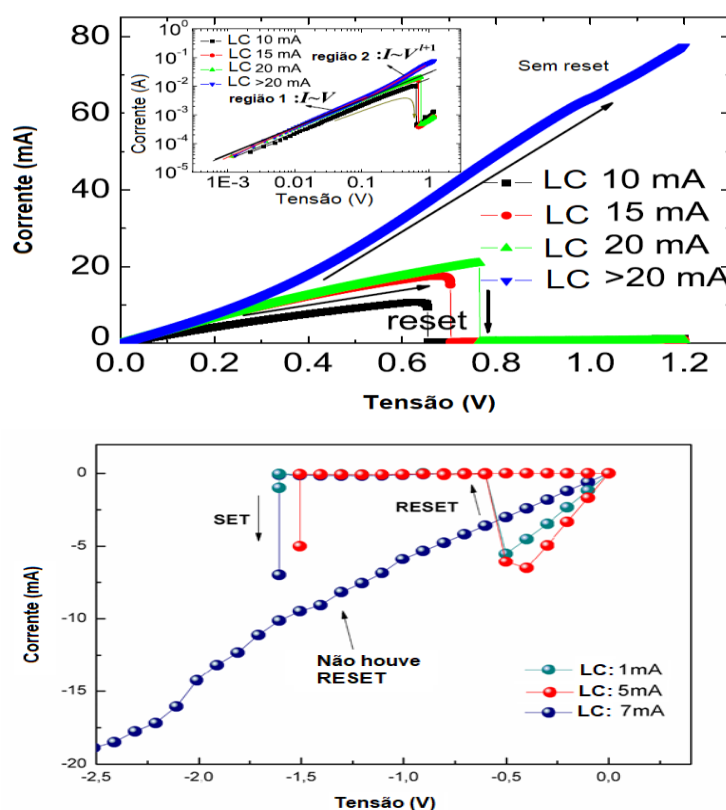
O modelo filamentar consiste na formação e ruptura de filamentos condutores que são criados a partir de uma ruptura dielétrica parcial no filme isolante induzida pela tensão aplicada. O filamento formado pode ser rompido por efeito de aquecimento Joule local, no caso unipolar, ou pela migração de cargas elétricas com a mudança da polaridade (caso bipolar). Os filamentos podem ser compostos de material proveniente do eletrodo transportado para o filme isolante, material decomposto proveniente do próprio filme isolante, ou ainda carbono de algum material orgânico residual (subóxidos)[8].

É consenso na literatura o papel fundamental desempenhado pelos filamentos condutores na comutação resistiva, pois é reportado na maioria dos artigos e apontado como a chave para o entendimento das características elétricas dos dispositivos RRAM. Basicamente, quando a comutação é não filamentar, ou seja, é uma comutação do tipo interface, não irá ocorrer eletroformação com as características de SET e RESET ocorrendo de forma gradual, sem variação brusca da corrente, como é a característica principal do comportamento filamentar[39].

O limitador de corrente desempenha outro papel, além de proteção do dispositivo, que é o controle da dimensão do filamento. Um alto valor de LC permitirá que o filamento formado seja mais resistente ao intenso fluxo de corrente e isso tem como consequência um filamento robusto que vai apenas se romper de forma definitiva (ruptura total), ou seja, não é possível mais prosseguir

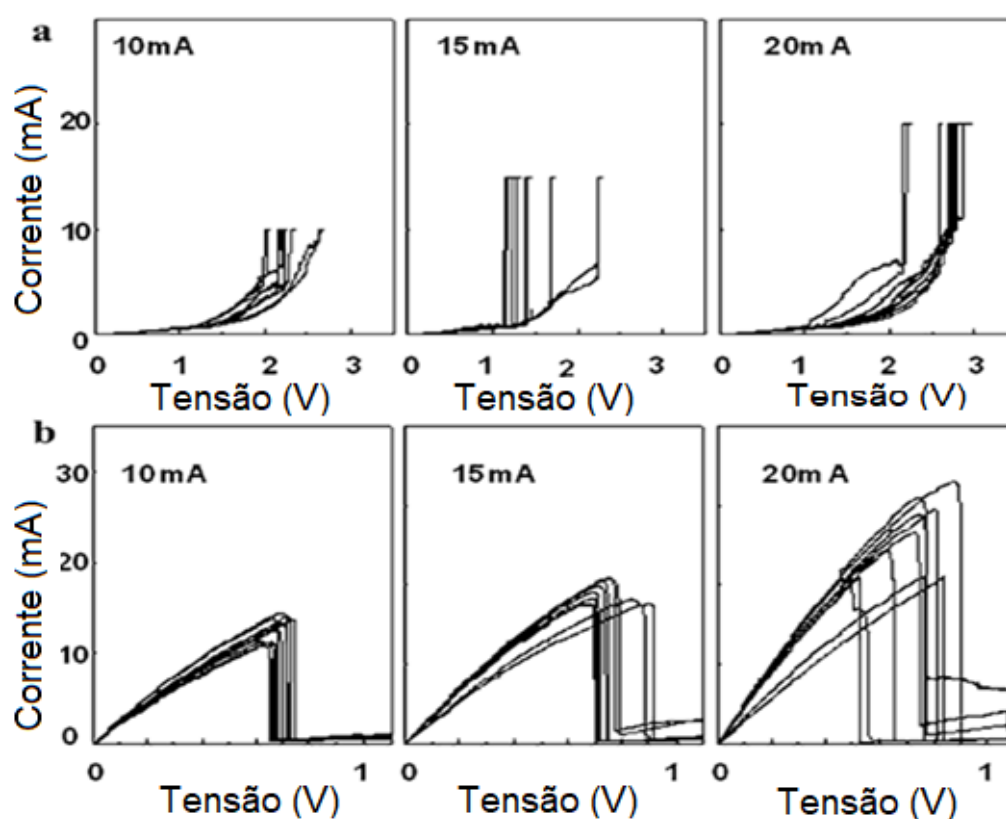
com os ciclos de comutação resistiva, estando o dispositivo no estado HRS permanentemente[25], [44], [45].

A figura 6 mostra influência do aumento da LC no comportamento de comutação resistiva. Em 6 (a), Cao *et al.* [45] reportaram o comportamento unipolar da amostra Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt e como o limitador de corrente influencia o comportamento de comutação resistiva exibido pela amostra. Eles encontraram uma mudança no comportamento da curva LRS quando o limitador de corrente utilizado foi maior que 20 mA. Nesta situação, um filamento mais resistente é formado e é capaz de suportar a alta densidade de corrente até o ponto em que, por efeito de aquecimento Joule, ocorre a ruptura total do filamento. Para valores de LC menores que 20 mA, o processo alcançado é o RESET. No gráfico inserido da figura 6 (a), Cao *et al* mostraram um ajuste feito em escala *log-log* das curvas  $I \times V$  e encontraram que para curva de LC > 20 mA a condução de corrente é inicialmente ôhmica e passa a ser conduzida obedecendo uma relação  $I \propto V^{1/2}$ .



**Figura 6-** Influência do limitador de corrente (LC) nas características  $I \times V$ : (a) com um LC elevado, acima de 20 mA [45]; em (b) um LC de 7mA já interrompe os ciclos de comutação[25].

É sugerido que a condução neste caso obedeça a um comportamento do tipo corrente elétrica limitada por carga espacial (SCLC, do inglês *Space-Charge Limited Current*). Na figura 6 (b), Rodrigues *et al.* [25] encontraram que o aumento da LC de 5 mA para 7 mA, na amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO, interrompe o processo de RESET, alcançando-se a ruptura total do filamento. O aumento da LC vai formar filamentos mais fortes e robustos[44], e isso é percebido quando se faz a varredura de tensão a fim de obter o processo de RESET, pois quanto maior for o valor da LC, maiores valores de corrente o dispositivo exibirá, como pode ser visto na figura 7.



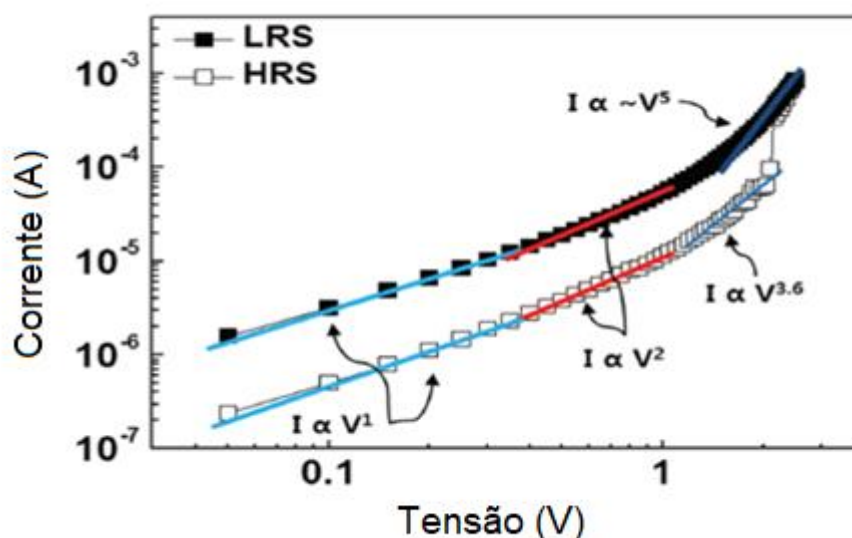
**Figura 7-** Corrente x LC: medidas  $I \times V$  mostrando como o aumento da LC provoca um aumento do fluxo da corrente, devido ao fato de uma alta LC provocar a formação de um filamento mais resistente, suportando uma alta densidade de corrente[45].

Na figura 7 (a), são exibidos os processos de SET para os valores de LC 10 mA, 15 mA e 20 mA. Podemos observar na figura 7 (b) que o aumento da LC provocou um aumento do valor de corrente em relação ao valor que o dispositivo

havia alcançado no processo anterior, antes de ocorrer o processo de RESET, como podemos observar na figura 7 (a). O aumento de LC de 20 mA para valores maiores faz com que o filamento formado suporte mais fluxo de corrente e o dispositivo comutará para o HRS de forma permanente (ruptura total).

### 1.5- Mecanismos de condução

Para explicar como a condução da corrente ocorre na comutação resistiva, alguns ajustes são feitos a partir das curvas  $I \times V$  característica, tanto para o LRS quanto para o HRS. Uma condução ôhmica no LRS está relacionada com a formação de filamentos condutores. Já uma condução SCLC indica um mecanismo controlado por armadilhas nas interfaces. Para esta análise, é feita um novo gráfico em escala log-log de uma curva  $I \times V$  obtida.

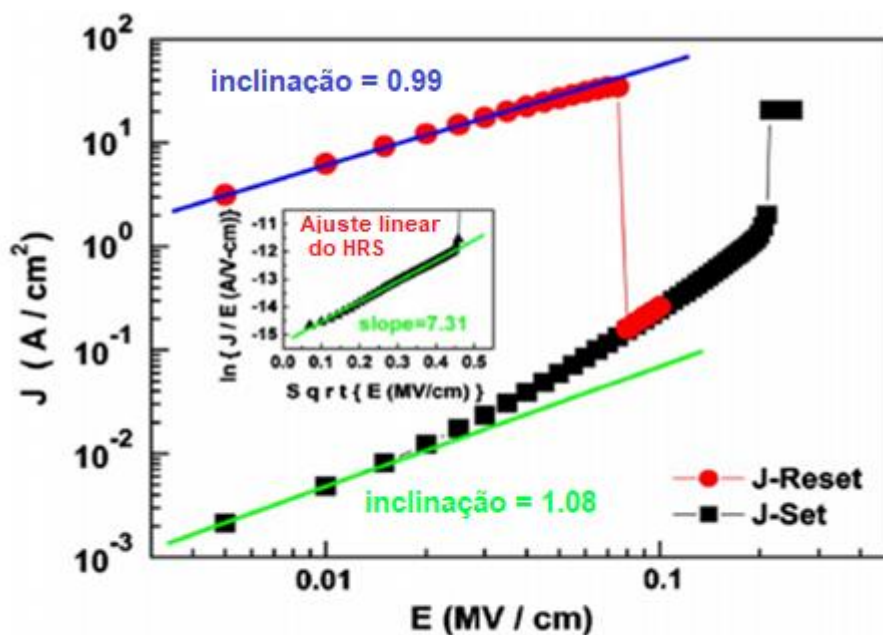


**Figura 8-** Ajuste feito da curva  $I \times V$  do dispositivo Al/HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti que exibiu comportamento bipolar de comutação resistiva, onde seu mecanismo de condução para o estado HRS foi o SCLC [46].

Para a condução ôhmica, tem-se uma relação linear  $I \times V$ . A condução SCLC é descrita com três regiões: uma região ôhmica ( $I \propto V$ ), uma região do quadrado de Child ( $I \propto V^2$ ), e uma região em que é exibido um aumento

acentuado na corrente ( $I \propto V^n$ ,  $n > 3$ ), como pode ser visto na figura 8 [46], que exibe o ajuste da curva  $I \times V$  para a amostra  $\text{Al}/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  que foi submetida a um tratamento térmico, cujo comportamento de comutação resistiva encontrado foi o bipolar. Para mostrar o mecanismo de condução desse dispositivo, foi feito um ajuste na sua curva  $I \times V$  utilizando escala log-log. Na curva HRS, a condução do tipo SCLC é encontrada, pois são encontradas as relações  $I \times V$ ,  $I \times V^2$  e  $I \times V^{3.6}$ .

A condução por emissão Poole-Frenkel exibe uma dependência linear de  $\ln(I/V) \times V^{1/2}$  e tal emissão tem origem na supressão da barreira de Coulomb em sítios armadilhados que é induzida pelo campo elétrico, o qual indica que o HRS na região de altos campos é governado pelo salto de elétrons entre os estados da armadilha.

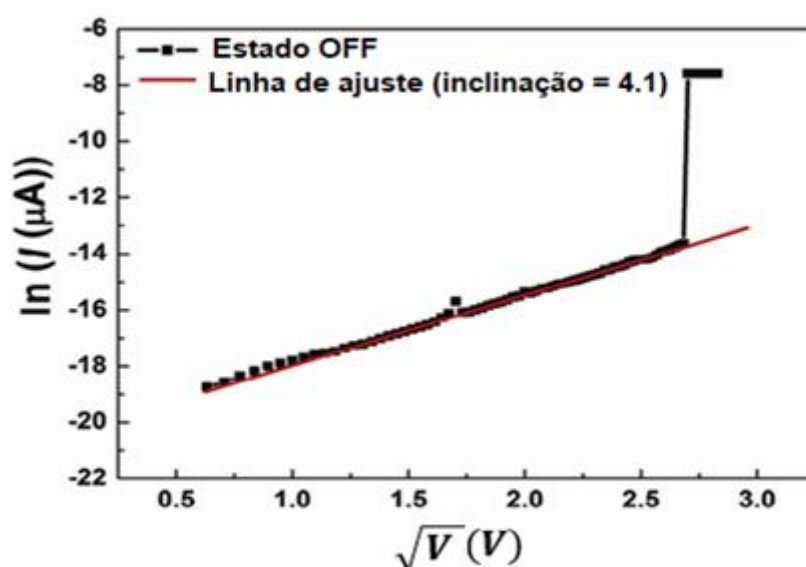


**Figura 9-** Ajuste para o dispositivo  $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Pt}$  mostrando os mecanismos de condução: para o LRS e o HRS (em baixos campos elétricos) foi ôhmico, e para o HRS em altos campos elétricos foi atribuído à emissão Poole-Frenkel[22], em que  $J$  é a densidade de corrente,  $E$  é o campo elétrico.

A figura 9 apresenta o ajuste para o dispositivo  $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Pt}$  que exibiu comportamento unipolar de comutação resistiva em ambas polaridades. O

mecanismo de condução para o LRS e o HRS em baixos campos elétricos foi ôhmico, e para o HRS em altos campos elétricos foi atribuído à emissão Poole-Frenkel[22]. Feito um ajuste da forma  $\ln(I/V) \times V^{1/2}$  foi encontrado, como pode ser visto no gráfico inserido da figura 9, uma relação linear com inclinação de 7.31, caracterizando o mecanismo Poole-Frenkel como o responsável pela condução de corrente no HRS para esta amostra.

A condução por emissão Schottky (ou emissão termiônica) é descrita pela relação linear entre  $\ln(I) \times V^{1/2}$  no estado HRS, como mostra a figura 10. Fazendo um ajuste da curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZrO<sub>2</sub>/Pt da forma  $\ln(I) \times V^{1/2}$ , para a condução de corrente obedecendo o tipo Schottky, espera-se uma relação linear e isso foi encontrado na figura 10, uma reta com inclinação 4.1. O mecanismo de condução Schottky foi atribuído para a comutação resistiva unipolar exibida pelo dispositivo Pt/ZrO<sub>2</sub>/Pt no estado HRS. No LRS, a condução é um comportamento ôhmico, consequência do comportamento filamentar encontrado neste dispositivo[47].



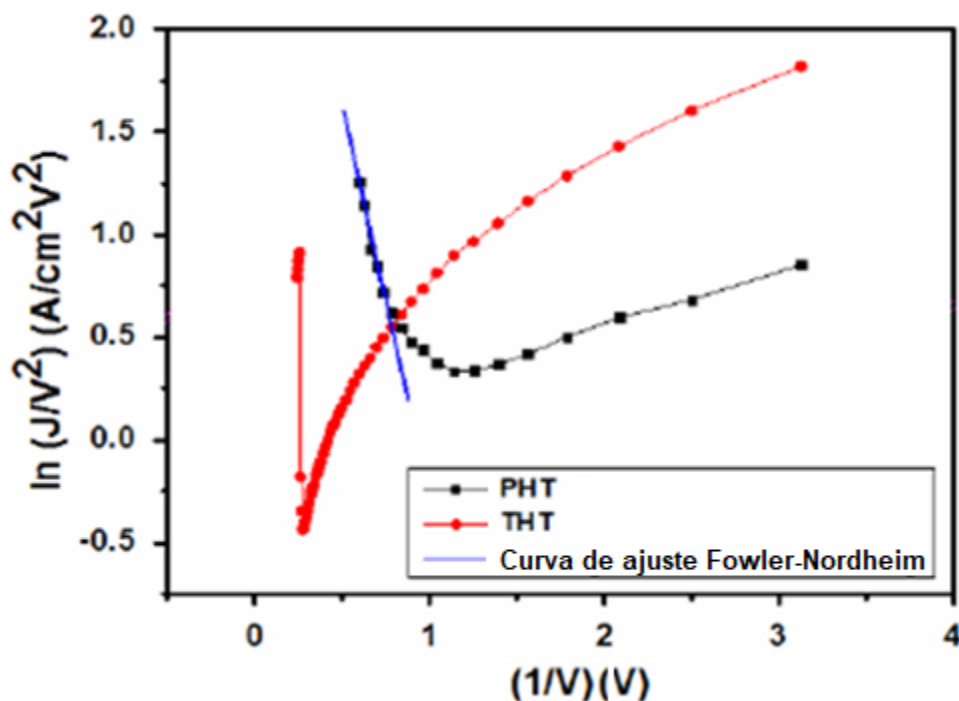
**Figura 10-** Mecanismo Schottky exibida pelo dispositivo Pt/ZrO<sub>2</sub>/Pt para o estado HRS que apresentou comportamento unipolar de comutação resistiva [47].

No modelo Schottky tem-se uma barreira de potencial existente na interface metal/semicondutor entre o nível de Fermi do metal e a banda de



portadores majoritários existente no material semiconductor. A resistência de contato se relaciona com a altura da barreira Schottky e também com a largura da camada de depleção. Os estados LRS e HRS são alcançados pela variação da altura da barreira Schottky[47].

O transporte eletrônico em uma estrutura metal-isolante-metal depende, por exemplo, da propriedade elétrica na interface dielétrico – eletrodo, ou seja, da altura de barreira de energia da interface e portadores de condução em filmes dielétricos, como no caso em que a condução é do tipo Schottky. Entre os mecanismos de condução que são limitados por eletrodos estão: emissão de Schottky; tunelamento Fowler-Nordheim; e tunelamento direto[48].



**Figura 11-** Mecanismo de condução Fowler-Nordheim exibido pelo dispositivo Pt/HfO<sub>x</sub>/TiN (PHT) mas não encontrado na amostra Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN (THT) [49], em que  $J$  é a densidade de corrente.

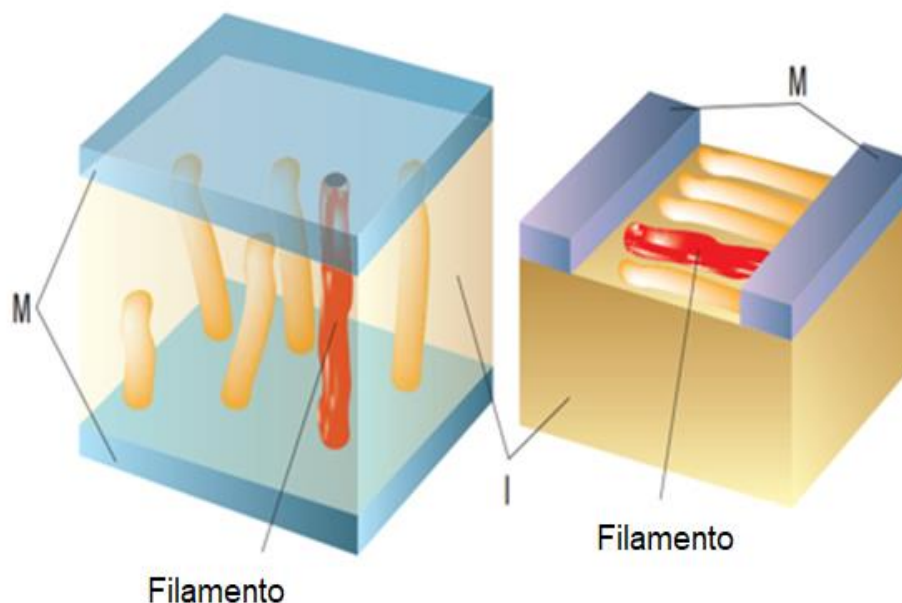
A figura 11 mostra o resultado de um ajuste feito para duas amostras que foram: Pt/HfO<sub>x</sub>/TiN (PHT) e Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN (THT). A condução via mecanismo Fowler-Nordheim (tunelamento) é descrita por uma relação linear com inclinação negativa de  $\ln(I/V^2) \times 1/V$  na região de alta tensão. A condução ocorre sob um

alto campo elétrico e um tunelamento através do óxido poderá ser encontrado[49]. A amostra Pt/HfO<sub>x</sub>/TiN da figura 11 exibiu um comportamento unipolar de comutação resistiva. O ajuste feito na curva  $I \times V$  deste dispositivo exibiu o comportamento característico de tunelamento Fowler- Nordheim em alta polarização. Isto é explicado como sendo fruto de uma fina barreira de potencial na interface Pt/HfO<sub>x</sub> que bloqueia o transporte de corrente. Ao comutar de LRS para HRS, a fina camada de barreira de potencial é recuperada pela ruptura parcial dos filamentos próximos à interface ânodo/HfO<sub>x</sub>. Supõe-se que a fina barreira de potencial é afetada ou destruída para induzir uma grande corrente de fuga no HRS. A amostra Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN (THT), diferentemente, não exibe o comportamento Fowler- Nordheim.

## 2- Revisão da literatura

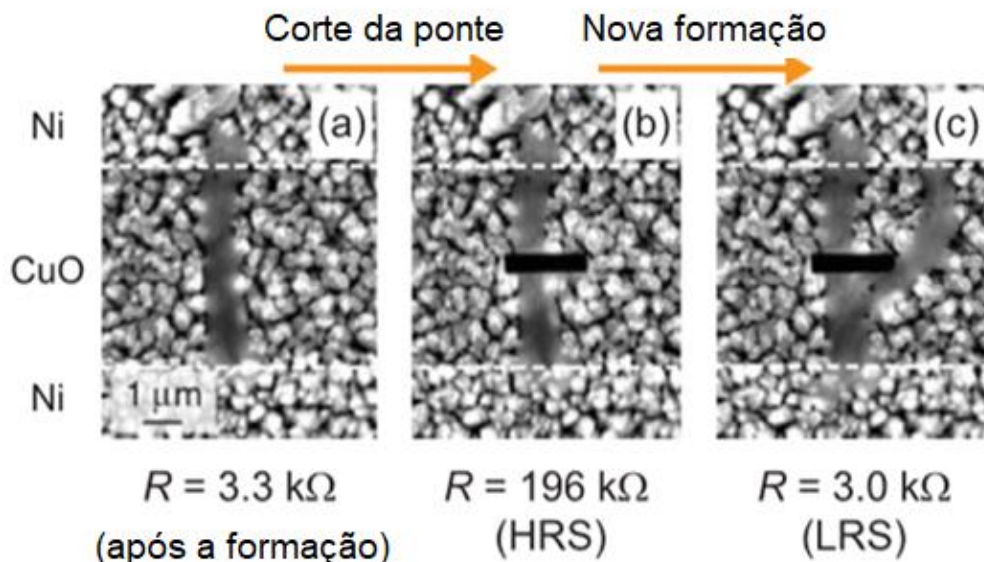
Como já foi dito anteriormente, a teoria dos filamentos condutores é responsável pela explicação do comportamento de comutação resistiva na maioria dos estudos da vasta literatura sobre o assunto.

A estrutura do tipo capacitor (vertical) é largamente utilizada pela facilidade em se construir o dispositivo, em relação à estrutura planar. Porém, com a estrutura planar é possível observar os filamentos através de micrografias. A figura 12 mostra as representações esquemáticas das disposições dos filamentos condutores nas estruturas planar e vertical, 12 (a) e 12 (b), respectivamente, após o processo de SET, ou seja, após a formação de filamentos condutores durante uma varredura de tensão; pode-se notar como a estrutura planar possibilita a observação dos filamentos formados.



**Figura 12-** Representações esquemáticas dos tipos de estruturas para comutação resistiva: (a) do tipo capacitor e (b) do tipo planar. A disposição dos filamentos condutores durante o processo de SET é exibida em ambas.

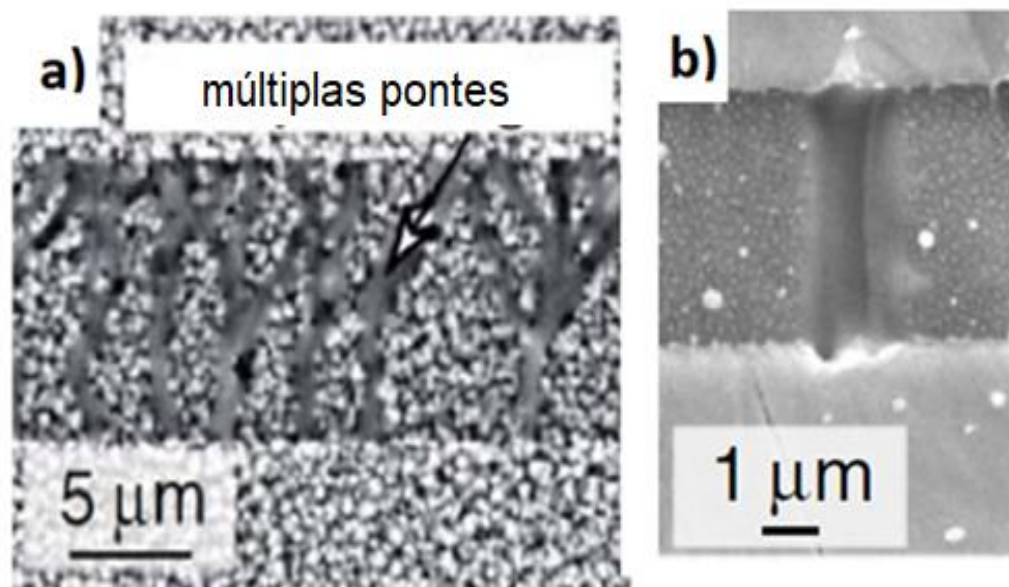
Os filamentos condutores podem ser observados através de algumas técnicas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e/ou Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), podendo ser de alta resolução ou não. Vários estudos foram reportados em que os filamentos condutores foram observados, e contribuíram para a construção do modelo filamental.



**Figura 13-** MEV mostrando filamento condutor formado no dispositivo Ni/CuO/Ni com estrutura planar, em que foi feito um corte do filamento e, posteriormente, um novo filamento foi criado a partir deste [50].

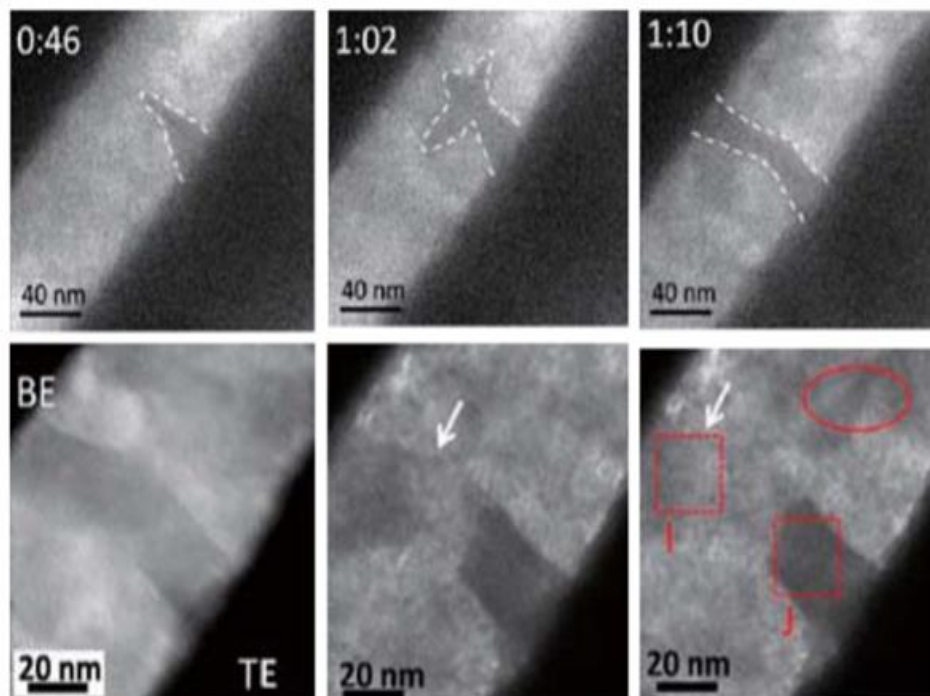
Na figura 13 é exibida uma imagem de MEV do dispositivo Ni/CuO/Ni em que podemos ver o filamento formado em 13 (a), e logo após, tem-se a imagem deste filamento com um corte 13 (b), feito por um feixe de íon focalizado, que provocou um aumento significativo no valor da resistência; em 13 (c), o dispositivo foi novamente submetido a uma varredura de tensão que provocou a formação de um novo filamento a partir do ponto onde estava o corte. Realizando nova medida da resistência, o valor obtido é aproximadamente igual ao que foi medido antes do corte do filamento, indicando que o filamento cresceu novamente, permitindo a passagem de corrente e alcançando o estado ON [50].

Na figura 14, micrografias obtidas via MEV mostram os filamentos formados: em 14 (a), vários filamentos no filme de CuO com estrutura do tipo planar metal/CuO/metal (metal = Pt e Ni). A figura 14 (b) exibe uma micrografia de MEV do dispositivo Pt/CuO/Pt onde o CuO é um monocristal e apresenta o comportamento de comutação resistiva e um filamento condutor é encontrado, e isso mostra que a formação de filamentos condutores não possui dependência com o tipo de microestrutura do material isolante[50].



**Figura 14-** Micrografias exibindo múltiplos filamentos condutores no dispositivo metal/CuO/metal (metal = Pt e Ni) em (a); e filamento único condutor em um dispositivo monocristal Pt/CuO/Pt em (b) [50].

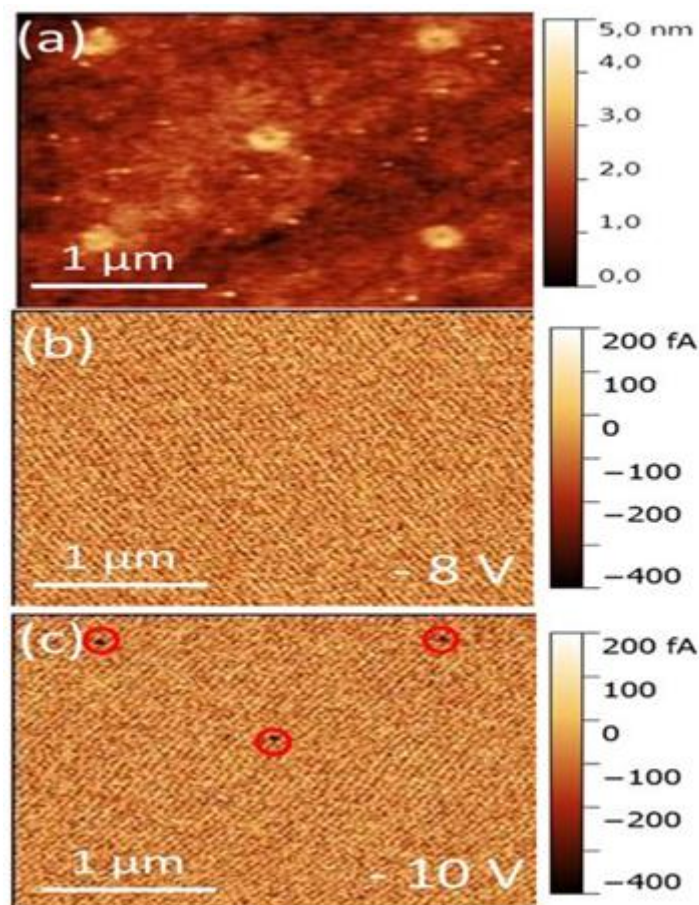
Na figura 15 são apresentadas imagens de TEM que foi utilizada para observar *in situ* a formação e a dissolução de um filamento condutor no dispositivo Pt/ZnO/Pt que exibiu um comportamento unipolar de comutação resistiva, onde um vídeo foi produzido para este procedimento[51]. Ou seja, foi possível acompanhar a evolução dinâmica do crescimento e da dissolução do filamento condutor nesta estrutura.



**Figura 15-** Acompanhamento *In situ* do crescimento de um filamento condutor no dispositivo Pt/ZnO/Pt, por meio de TEM, com identificação de comportamento unipolar de comutação resistiva [51]

Microscopia de força atômica no modo condutor (C-AFM, do inglês *Conductive Atomic Force Microscopy*) também contribui para um melhor entendimento da teoria filamentar e, neste tipo de medida, os dispositivos com estrutura do tipo capacitor podem ser analisados e os estados LRS e HRS podem ser claramente distinguidos. A figura 16 exibe uma medida de C-AFM para o dispositivo TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si onde em 16 (a) tem-se imagem topográfica, em 16 (b) é exibido um mapa de distribuição elétrica para uma tensão de – 8V, em que nenhum sinal elétrico foi observado indicando que o dispositivo encontra-se isolante; em 16 (c) destacam-se três regiões circuladas em vermelho que são pontos condutores, indicando a presença de filamentos condutores[52].

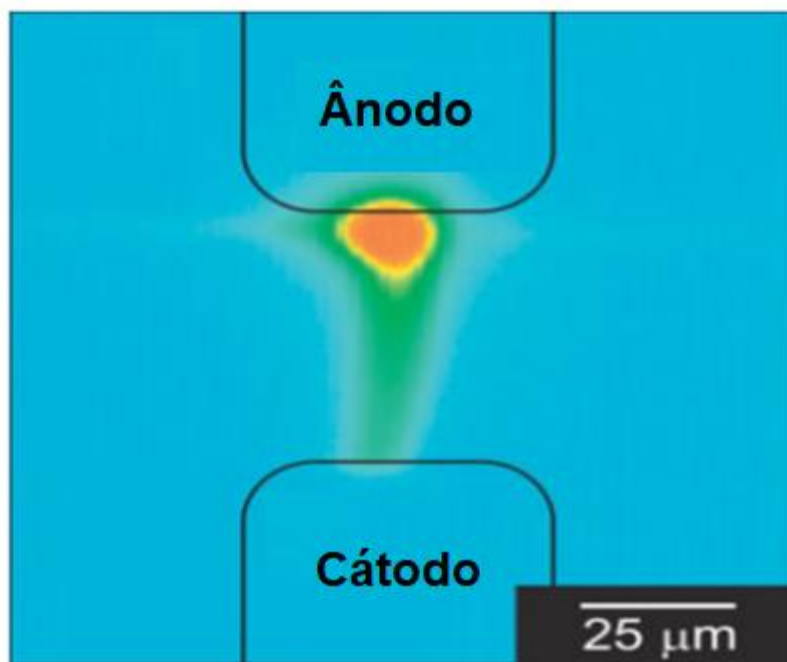




**Figura 16-** Micrografia via microscopia de força atômica para os estados LRS e HRS do dispositivo TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si [52]

Uma análise de micrografia térmica no infravermelho da estrutura monocristalina SrTiO<sub>3</sub> dopada com Cr sob forma da estrutura planar Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt é exibida na figura 17. A medida é feita aplicando uma tensão de 30 V e a corrente exibida é de 5 mA[53].

Em escala de cor, azul representa a temperatura ambiente e vermelho, representa temperatura elevada. É claramente observado que há uma dissipação de energia localizada na interface anódica, em comparação com o cátodo que não apresenta mudança de temperatura. Isto se deve ao cátodo ser virtual, consistindo de uma região rica em vacâncias de oxigênio que se propagam em direção ao ânodo onde o campo elétrico é concentrado.



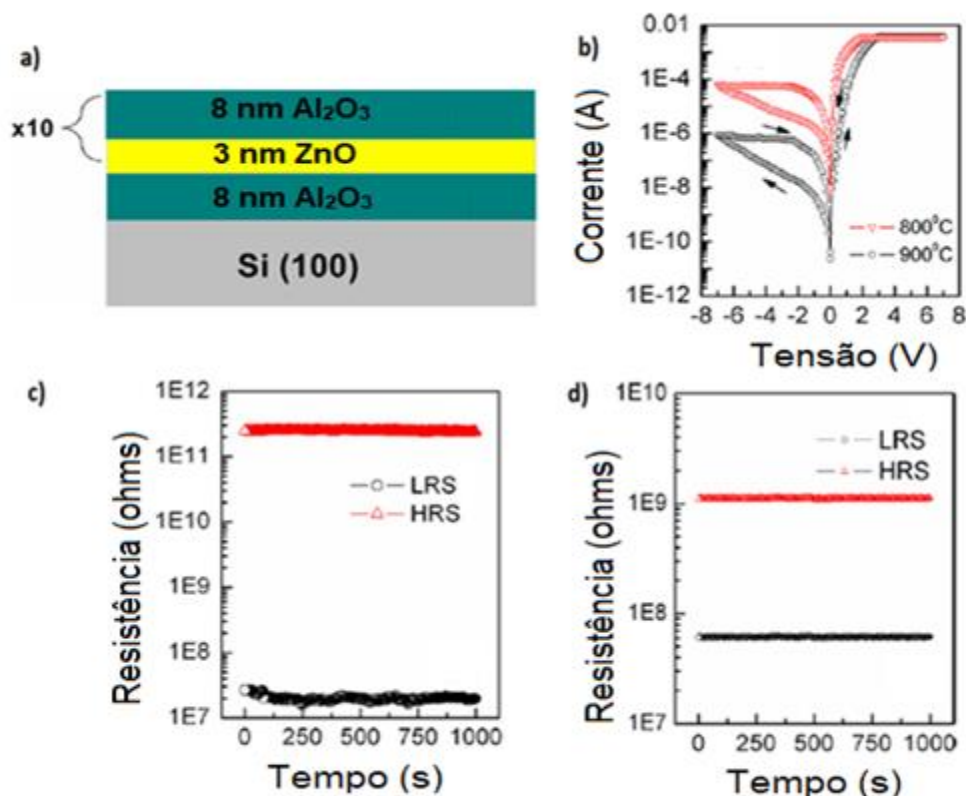
**Figura 17-** Imagem térmica da estrutura monocristalina SrTiO<sub>3</sub> dopada com Cr sob forma da estrutura planar Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt [53]

## 2.1- Efeito do tratamento térmico no comportamento de comutação resistiva de uma estrutura multicamada

Na figura 18 podemos ver o resultado do estudo de Sekhak *et al* [54] sobre o efeito do tratamento térmico em vácuo nas características de comutação resistiva do dispositivo Pt/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/.../Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Na figura 18 (a) é exibida a representação esquemática desta estrutura multicamadas. Curvas  $I \times V$  desta multicamada são exibidas na figura 18 (b) onde é encontrado um comportamento auto retificador para a curva preta (900 °C), pois a amostra apresenta comportamento condutor na polarização positiva e comportamento isolante na polarização negativa. Diferentemente do comportamento bipolar da amostra



com 800 °C, indicando a influência do tratamento térmico nas características de comutação resistiva.

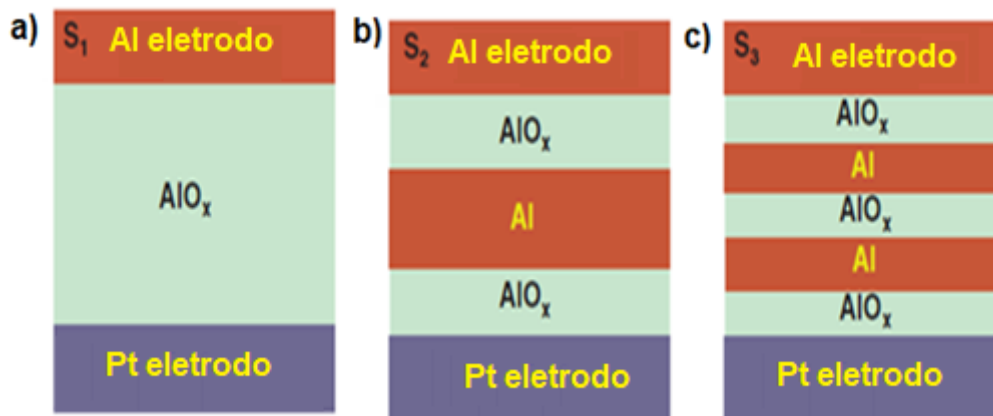


**Figura 18-** Estrutura multicamadas de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) representação esquemática da multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) curvas  $I \times V$  da multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tratamento térmico de 800°C e 900°C; (c) e (d) características de retenção para a multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 600°C e 900°C.

O dispositivo multicamada ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu comportamento de comutação resistiva livre de processo de formação que foi atribuído à alta densidade de defeitos (vacâncias de oxigênio). Na figura 18 (c) e (d) temos características de retenção para amostras com tratamento térmico a 600°C e 900°C respectivamente. A amostra de 600 °C apresentou melhor performance de retenção que a amostra de 900 °C indicando a influência do tratamento térmico nas características de comutação resistiva.

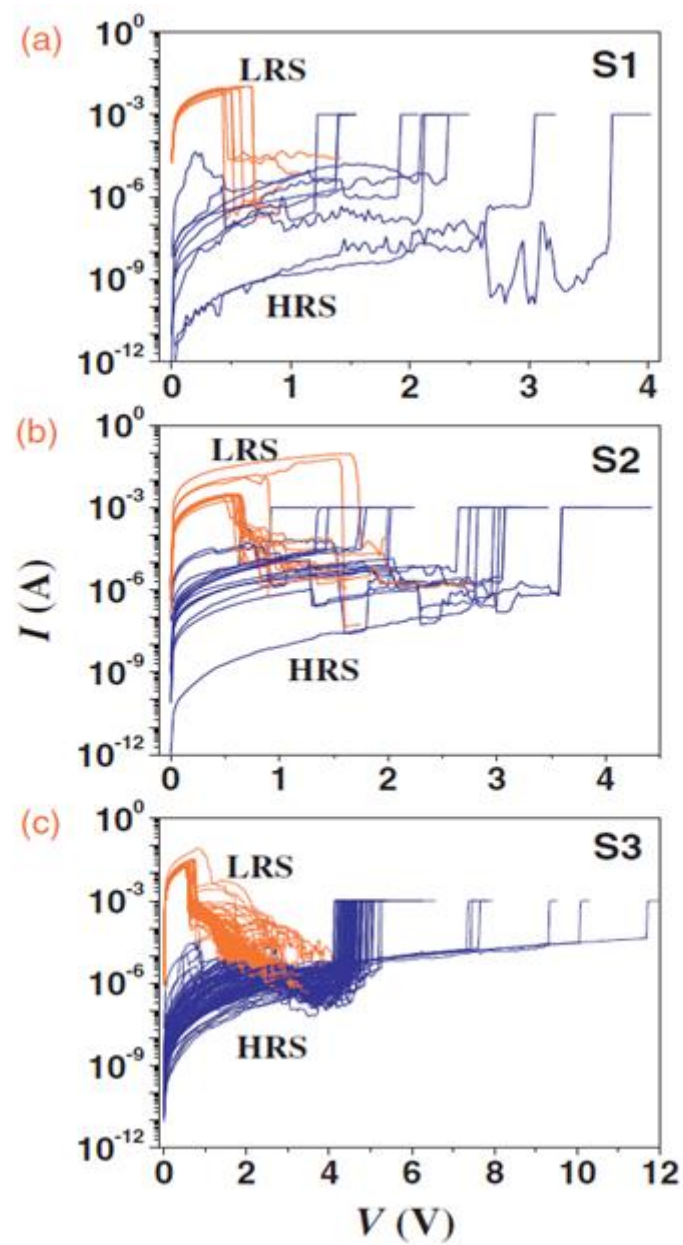
## 2.2- Efeito da inserção de uma camada metálica entre camadas de $\text{AlO}_x$ .

Song *et al.* [55] estudaram o efeito da inserção de camadas de filmes finos de Al na estrutura multicamada formada com  $\text{AlO}_x$  amorfo. Uma amostra de controle com estrutura  $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pt}$  (denominada S1) foi fabricada, como podemos ver na figura 19 (a) para comparar com as características dos dispositivos  $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pt}$  (denominado S2) figura 19 (b) e  $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pt}$  (denominado S3), figura 19 (c).



**Figura 19-** Efeito Representação esquemática da inserção de camadas de filmes finos de Al na estrutura multicamada amorfa  $\text{AlO}_x$  [55].

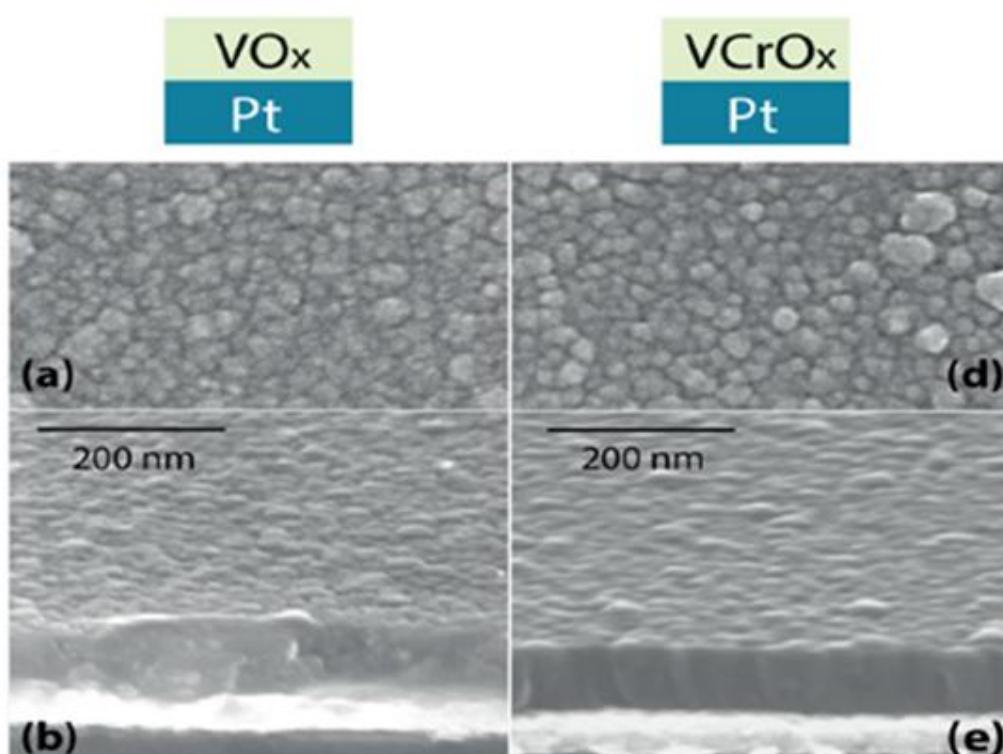
O comportamento de comutação resistiva apresentou melhor performance na amostra S3. Para as três amostras, o comportamento unipolar de comutação resistiva foi exibido; a amostra S3 mostrou uma menor distribuição dos valores  $V_{\text{SET}}$  e  $V_{\text{RESET}}$ , indicando que a estrutura multicamada S3 teve suas características melhoradas pela inserção de camadas de Al, em comparação com o resultado das amostras S1 e S2, como pode ser visto na figura 20.



**Figura 20-** Curvas  $I \times V$  de comutação resistiva (a) para monocamada de AlO<sub>x</sub> (S1), (b) dupla camada AlO<sub>x</sub> (S2), e (c) tricamada AlO<sub>x</sub> (S3).

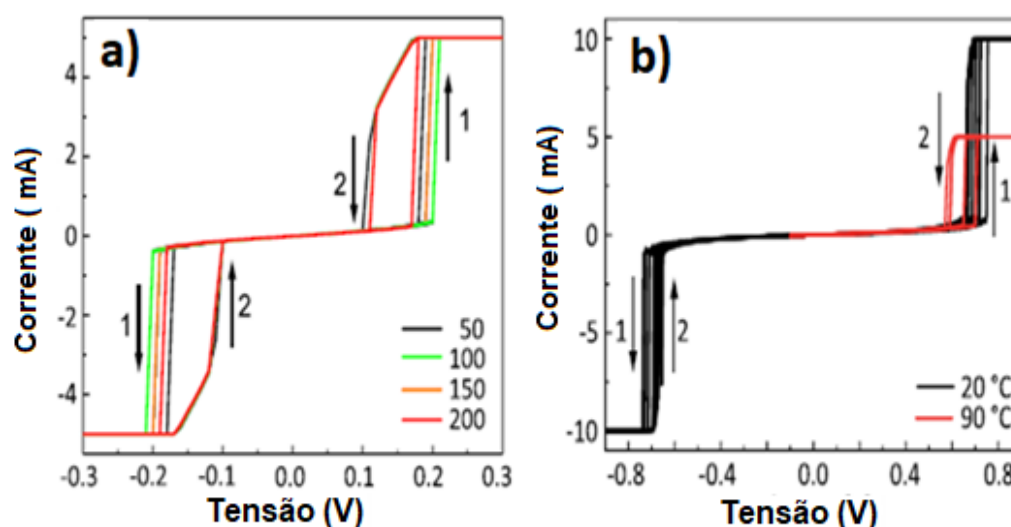
### 2.3- Comportamento de comutação *Threshold* dos dispositivos Pt/VO<sub>x</sub>/Pt e Pt/VCrO<sub>x</sub>/Pt

Rupp *et al* [13] reportaram dois tipos de comportamento *Threshold* nos dispositivos Pt/VO<sub>x</sub>/Pt e Pt/VCrO<sub>x</sub>/Pt. Na figura 21 uma micrografia de MEV mostrando a topologia e a secção transversal dos filmes. Nas figuras 21 (a) e (b) são exibidas a topologia e a secção transversal para a amostra VO<sub>x</sub> com 90 nm de espessura depositada em 30 nm de Pt, onde é perceptível uma alta rugosidade. Nas figuras 21 (d) e (e) são exibidas a topologia e a secção transversal para a amostra (V<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>)O<sub>x</sub> com 90 nm de espessura depositada em 30 nm de Pt. Neste caso, há uma alta densidade e também é perceptível uma orientação “colunar” dos grãos crescidos sobre o eletrodo de Pt.



**Figura 21-** Micrografia exibindo a topologia da superfície, (a) e (d); e o perfil, (b) e (e), das amostras VO<sub>x</sub>/Pt e VCrO<sub>x</sub>/Pt[13].

O dispositivo Pt/VO<sub>x</sub>/Pt exibiu o que os autores denominaram TS1, comutação *Threshold 1*, figura 22 (a), que é atribuída a uma transição de isolante para metal induzida pela temperatura. O dispositivo Pt/VCrO<sub>x</sub>/Pt, denominado TS2, comutação *Threshold 2*, figura 22 (b), apresentou este comportamento devido à presença de V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Este dispositivo também exibe uma transição isolante-metal à temperatura acima de 90 °C, associado com uma mudança de fase cristalográfica. Tais comportamentos são mostrados na figura 22.



**Figura 22-** Tipos de comutação *Threshold* encontrado nos dispositivos Pt/VO<sub>x</sub>/Pt em (a) e Pt/VCrO<sub>x</sub>/Pt em (b) [13].

Para ambos os casos, é encontrada a comutação *Threshold* como podemos ver acompanhando as setas nas figuras 22 (a) e (b). Para o caso da figura 22 (a), o dispositivo comuta para o LRS em aproximadamente 0.2 V e o processo de RESET se dá quando a polaridade é invertida e ocorre em 0.1V. O mesmo ocorre quando na polarização inversa e inclusive os valores de SET e RESET coincidem. Isto é atribuído a uma transição isolante – metal induzido termicamente proveniente de coexistências de fases metálicas e isolantes no filme de VO<sub>x</sub>. Na figura 22 (b), o dispositivo comuta para o LRS em aproximadamente 0.8 V e o processo de RESET se dá quando a polaridade é

invertida e ocorre em uma faixa de 0.7 V a 0.8 V. O mesmo ocorre na polarização inversa. Um tratamento térmico foi feito e podemos ver como influencia a comutação *Threshold*, principalmente na figura 22 (b), em que o tratamento térmico com temperatura de 90 °C fez as curvas de SET e RESET apresentarem uma distância significativa entre elas, o que não foi encontrado para a curva preta (20°C). Este comportamento é atribuído a um filamento condutor metaestável resultado de uma transição de Mott.

### 3- Metodologia

#### 3.1- Deposição dos filmes finos

Para a produção das amostras foram utilizadas lâminas de vidro que serviram como substratos no processo de deposição dos filmes finos. Para a limpeza dessas lâminas foram utilizados os seguintes processos:

1. Fricção com éter;
2. Imersão em solução de detergente neutro;
3. Ultrassom com detergente;
4. Aquecimento com detergente a 70 °C por 2h;
5. Lavagem com água destilada;
6. Fervura em solução de água oxigenada 1:3;
7. Fervura em água destilada;
8. Fervura em água deionizada;
9. Secagem em estufa à 80 °C.

Após esta rota de limpeza, os filmes foram então depositados via sistema de pulverização catódica, que consiste em um processo para depositar camadas de materiais em substratos a fim de se obter filmes finos. É um processo de deposição física de vapor (PVD, do inglês Physical Vapor Deposition) que ocorre em alto vácuo.

A deposição ocorre em uma câmara que está em uma atmosfera de vácuo e que contém átomos de um gás inerte que é injetado no sistema. Uma diferença de potencial é aplicada dentro da câmara através de um cátodo (onde ficam os alvos cerâmicos ou metálicos do material a ser depositado) e de um ânodo (onde fica o substrato). Com a diferença de potencial, surge um plasma contendo íons (átomos ionizados do gás inerte) e elétrons que serão acelerados pelo campo elétrico gerado.

Os íons são acelerados e dirigidos até o cátodo (alvo) e os elétrons são dirigidos até o ânodo (substratos), onde estes vão ionizar átomos do gás inerte, gerando mais íons e, conseqüentemente, mais elétrons livres (efeito cascata).

Os íons acelerados chegam ao alvo bombardeando-o com energia suficiente para arrancar átomos que irão ser depositados estequiometricamente nos substratos e em todas as superfícies que estiverem ao alcance.

Para as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi utilizada platina (Pt) como eletrodo inferior e o filme de Pt foi depositado utilizando um equipamento de *sputtering* de bancada (sistema mais elementar em que apenas pode-se utilizar alvos metálicos). A espessura do filme foi estimada pelo equipamento em aproximadamente 100 nm. A platina foi depositada sobre a lâmina de vidro e apresentou boa aderência. Em seguida às deposições da platina, filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 99.99% de pureza feito pela *Macashew Tecnologias*) foram depositados durante 3h sob temperatura ambiente, utilizando um sistema de *magnetron sputtering* (*AJA International*) que permitia a utilização de alvos metálicos e cerâmicos.

Este mesmo equipamento foi utilizado para as deposições dos filmes de Cu (alvo de Cu 99.99% de pureza) e ZnO (alvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 99.99% de pureza feito pela *Macashew Tecnologias*). O substrato de ITO (óxido de índio dopado com estanho) foi adquirido comercialmente (alvo com 99.999% de pureza, *Asahi Glass AGC*). Os tempos de deposição dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO e Cu foram, respectivamente, 3h, 2h e 7 min. Algumas amostras de ZnO foram produzidas com aplicação de temperatura de 200 °C durante a deposição. As deposições foram realizadas em vácuo da ordem de  $10^{-6}$  Torr e com pressão de trabalho de 20 mTorr de Ar a um fluxo constante de 20  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Uma potência de 100 W foi aplicada nos alvos.

### 3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A identificação dos picos característicos das amostras de filmes finos foi realizada com um sistema de Difractometria de raios X *Bruker D8 Advance* com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ), tensão de aceleração de 40 kV com uma corrente de 40 mA; a varredura foi realizada com um passo de  $0,02^\circ$  com tempo de contagem de 3 s. O ângulo de varredura variou de  $15^\circ$  a  $80^\circ$  e uma fenda de divergência de 5 mm foi utilizada na abertura do tubo de raios X e outra fenda com 0,6 mm para o detector.



### 3.3 Medidas elétricas

Para as medidas elétricas foi utilizado um equipamento fonte e medidor de tensão e corrente modelo *Keysight B2901A* da *Agilent*, usando uma técnica de duas pontas. O eletrodo inferior (Pt ou ITO) foi aterrado para evitar descargas elétricas que possam danificar as amostras. Para o eletrodo superior foi utilizada uma ponta de prova de Pt (ajustável) com diâmetro de 300  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Varreduras de tensão foram feitas utilizando o recurso de limitador de corrente a fim de evitar a queima das amostras.

### 3.4 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS, do inglês *Rutherford Backscattering Spectroscopy*)

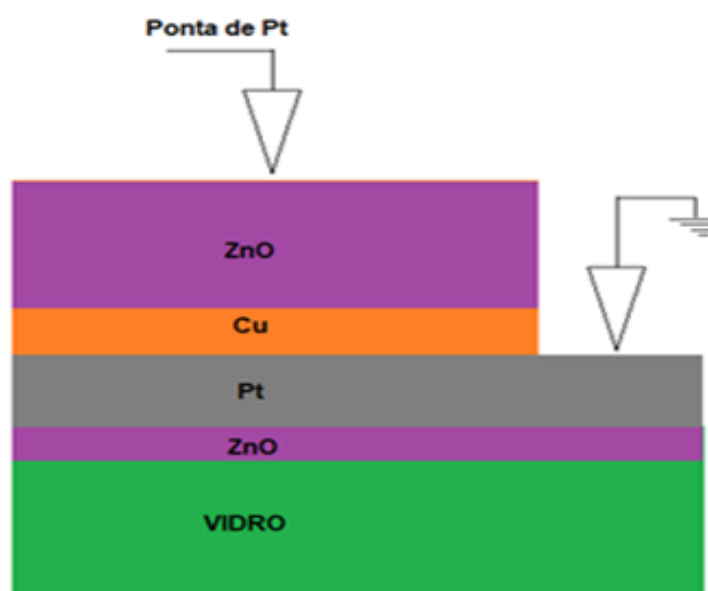
O método de análise por RBS consiste na análise de materiais por feixes iônicos em que se pode obter a composição ou o perfil em profundidade de um material, no caso desse estudo, de um filme fino.

Basicamente, esta técnica analisa (mede) a energia das partículas de um feixe monoatômico (geralmente  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$  ou  $\text{He}^{++}$ ) que bombardeia a amostra e são retroespalhadas. Devido às colisões dos íons incidentes com os átomos do material a ser analisado, há uma mudança na energia da partícula espalhada, reduzindo o seu valor. Essa informação permite identificar o elemento químico correspondente.

#### 4- Resultados e discussão

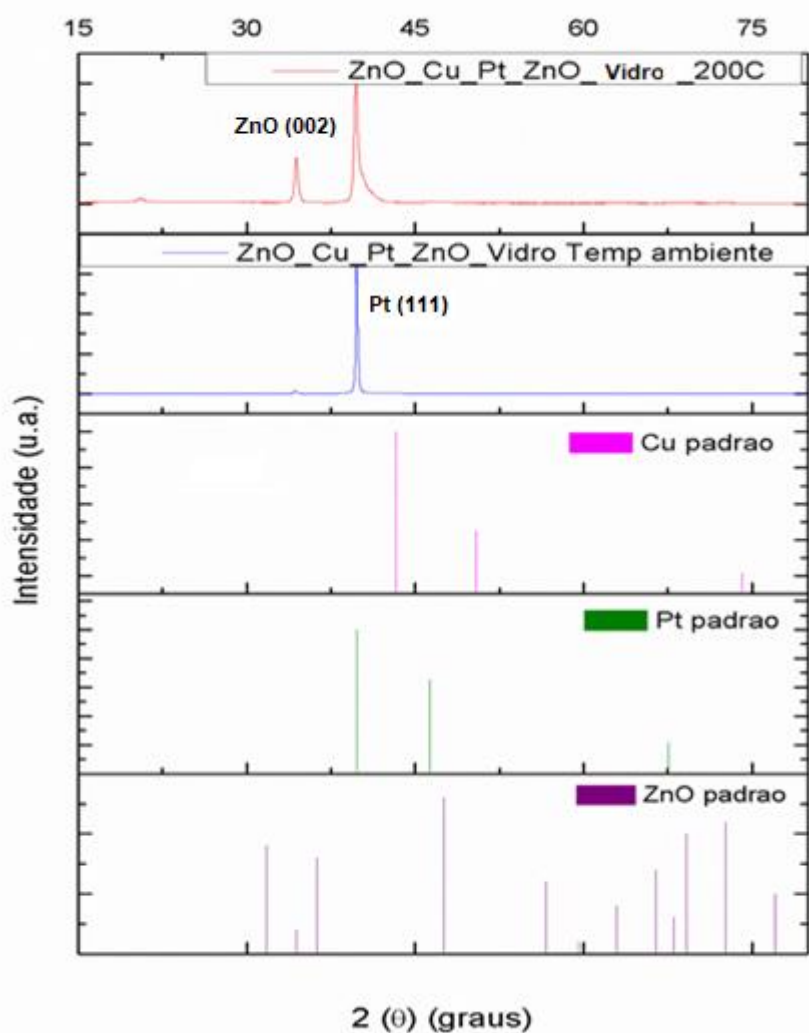
##### 4.1- Amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada à temperatura ambiente- teste unipolar

Para estudar o comportamento de comutação resistiva, filmes finos de ZnO com 2h de deposição sob estrutura do tipo capacitor (empilhamento) da figura 23. A amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro foi fabricada a fim de investigar a influência da camada de Cu no comportamento de comutação resistiva do filme de ZnO. A camada de ZnO depositada sobre o vidro serviu como camada de adesão com o intuito de melhorar a aderência ao vidro e também melhorar a rugosidade interfacial entre a camada de Pt e ZnO, a fim de obter um eletrodo uniforme. Durante os testes elétricos, realizados à temperatura ambiente, aplicamos uma tensão elétrica ao eletrodo superior de Pt enquanto o eletrodo inferior, também de Pt, foi aterrado a fim de evitar que o dispositivo seja danificado por corrente de fuga.



**Figura 23-** Representação esquemática da estrutura vertical Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro contendo o filme fino de ZnO com 2h de deposição.

A figura 24 exibe o difratograma das amostras Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositadas à temperatura ambiente e à temperatura de 200 °C. Pode-se observar os picos referentes a Pt com orientação preferencial (111) e ZnO (002) em que para a amostra que foi depositada em 200 °C apresentaram-se com maior intensidade. Os identificação dos picos foi feita através do bancos de dados ICDD (ZnO: pdf 36-1451; Pt: pdf 4-802; Cu: pdf 4-836). Picos referentes ao Cu não foram encontrados. O tempo de deposição para o ZnO foi de 2h e para o Cu foi de 7 min.

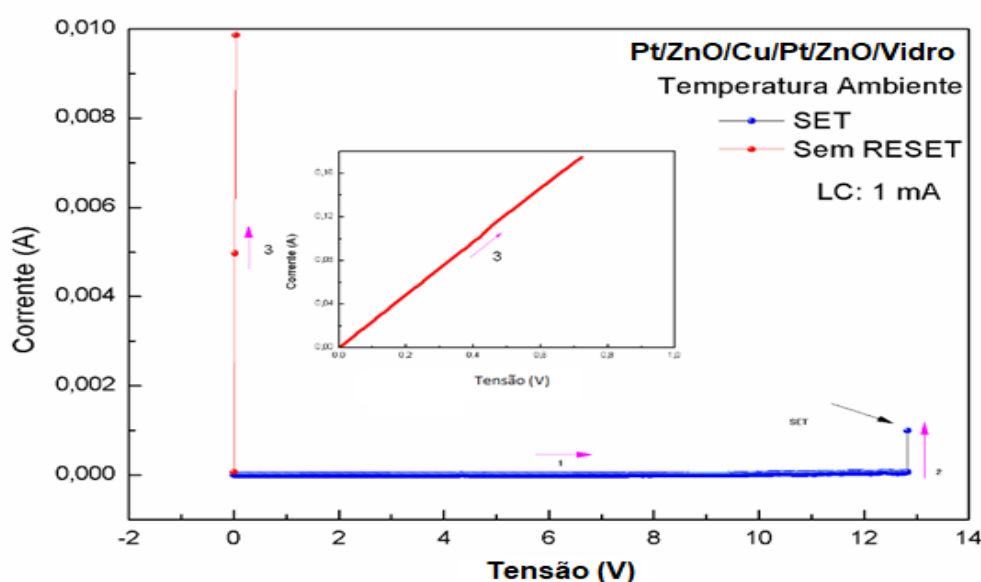


**Figura 24-** Difratograma das amostras de ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositadas em temperatura ambiente e em uma temperatura de 200 °C.

Foram feitas duas amostras para a estrutura Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro: uma com deposição do ZnO à temperatura ambiente e outra com aquecimento de 200 °C durante a deposição.

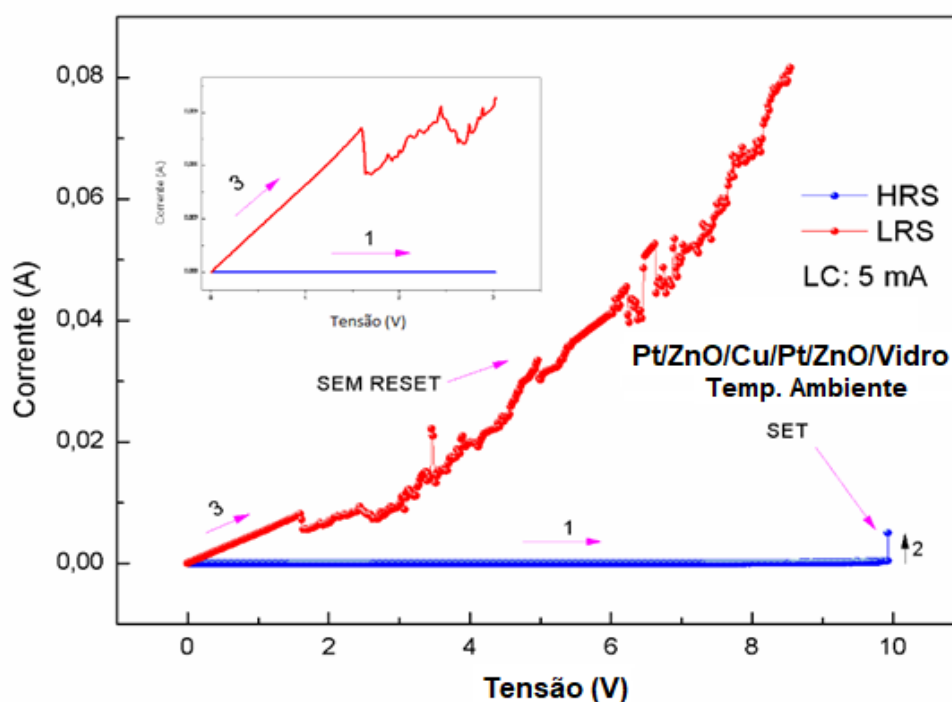
A figura 25 exibe o resultado da medida  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada à temperatura ambiente, limitando em 1 mA como a corrente. Foi realizada uma varredura na polarização positiva. Em aproximadamente 13 V, a corrente aumentou abruptamente e o dispositivo comutou para um estado de baixa resistência.

O dispositivo foi então desligado e a fonte de tensão foi programada para fazer uma nova varredura na mesma polarização a partir de 0 V. Ao ligar o dispositivo, a corrente começa a fluir de forma ôhmica, mas nenhum RESET ocorre. O gráfico inserido mostra a região inicial em que o comportamento linear é melhor observado. Esta amostra não apresentou características de comutação resistiva para um valor de LC de 1 mA. É interessante notar que o SET ocorreu em aproximadamente 13 V, o que na literatura é atribuído a um filme com uma boa estequiometria[44].



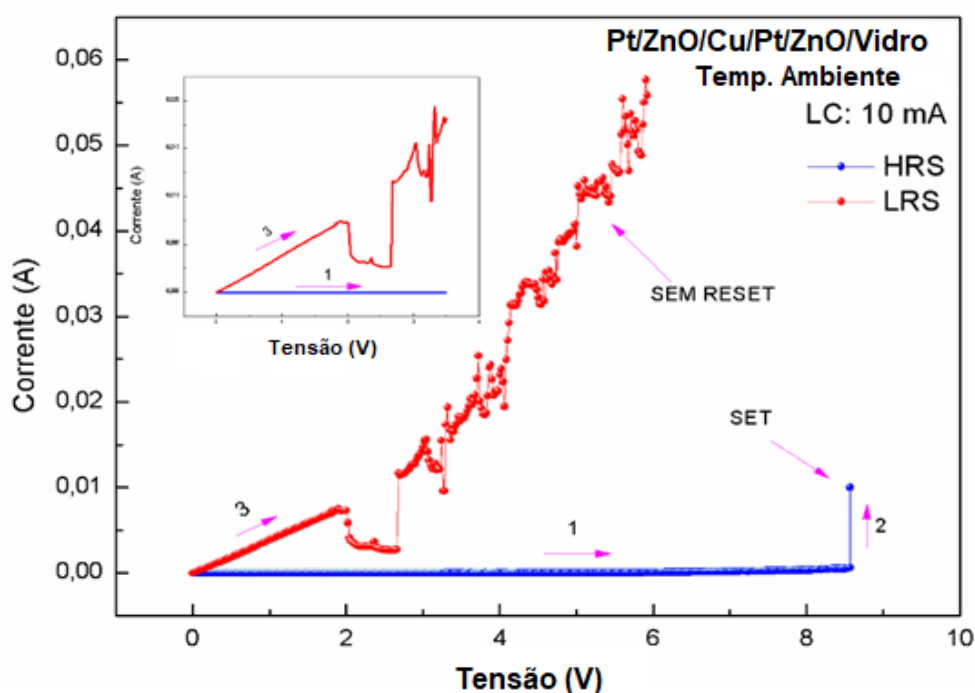
**Figura 25-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro em temperatura ambiente e LC de 1 mA. O gráfico inserido mostra a região inicial exibindo o comportamento ôhmico.

A figura 26 exibe o resultado das medidas elétricas para um limitador de corrente de 5 mA. Foi encontrado novamente o SET, mas nenhum RESET foi observado. Nesta medida é perceptível que a amostra (seguindo a direção da flecha 3) começa com um comportamento ôhmico típico e, em seguida, o aumento da corrente é interrompido devido a uma queda abrupta; logo após essa queda, ocorre um novo aumento da corrente, porém de forma não ôhmica. Percebe-se que a corrente apresenta flutuação proveniente do efeito da temperatura que instabiliza o filamento e, conseqüentemente, o fluxo de corrente. Diferentemente do que ocorreu com a amostra com LC de 1 mA, o dispositivo não alcançou valores tão elevados de corrente em valores baixos de tensão. O gráfico inserido exibe o comportamento inicial da amostra onde é possível identificar o comportamento ôhmico inicial do dispositivo. Aqui também não é exibido o comportamento de comutação resistiva.



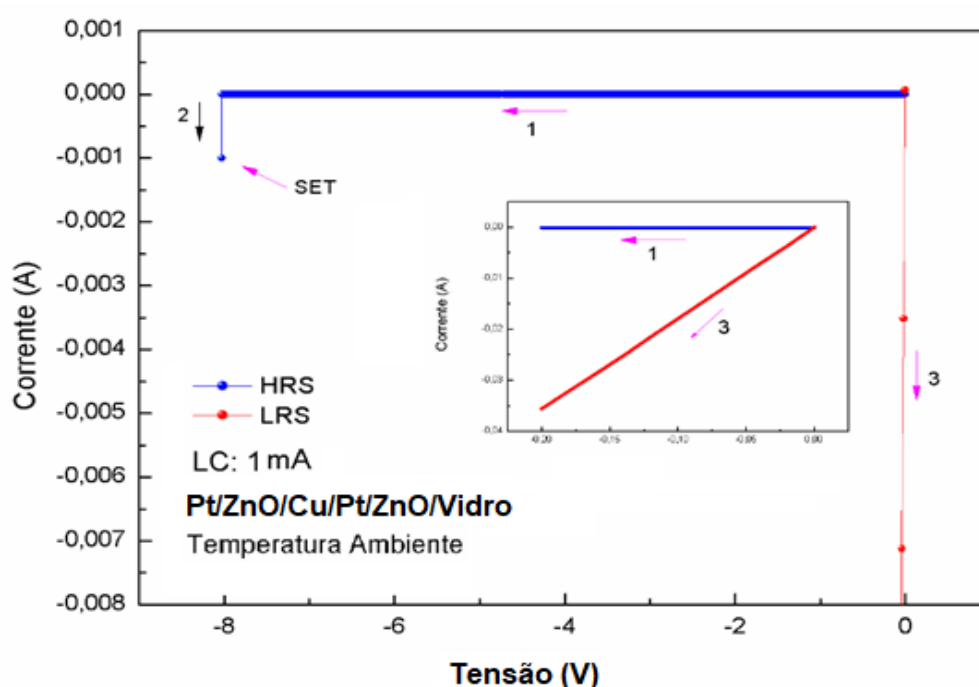
**Figura 26-** Curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com limitador de 5 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico seguido de uma condução não linear devido a efeito térmico.

A figura 27 exibe a característica  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para um limitador de corrente de 10 mA. Encontramos novamente o SET e nenhum RESET. Pode-se observar comportamento semelhante à LC de 5 mA, pois a amostra (seguindo a direção da flecha 3) possui inicialmente comportamento ôhmico típico e, em seguida, sua resposta apresenta uma pequena queda na corrente com sequência de aumento da corrente, porém de forma não ôhmica. Com isso, constata-se que essa é uma característica da amostra, e que não há comportamento de comutação resistiva com o aumento da LC. O gráfico inserido exibe o comportamento inicial da amostra, que é ôhmico e, após um tipo de RESET, a corrente continua fluindo, porém de forma não linear, devido ao efeito térmico que passa a controlar a condução de corrente.



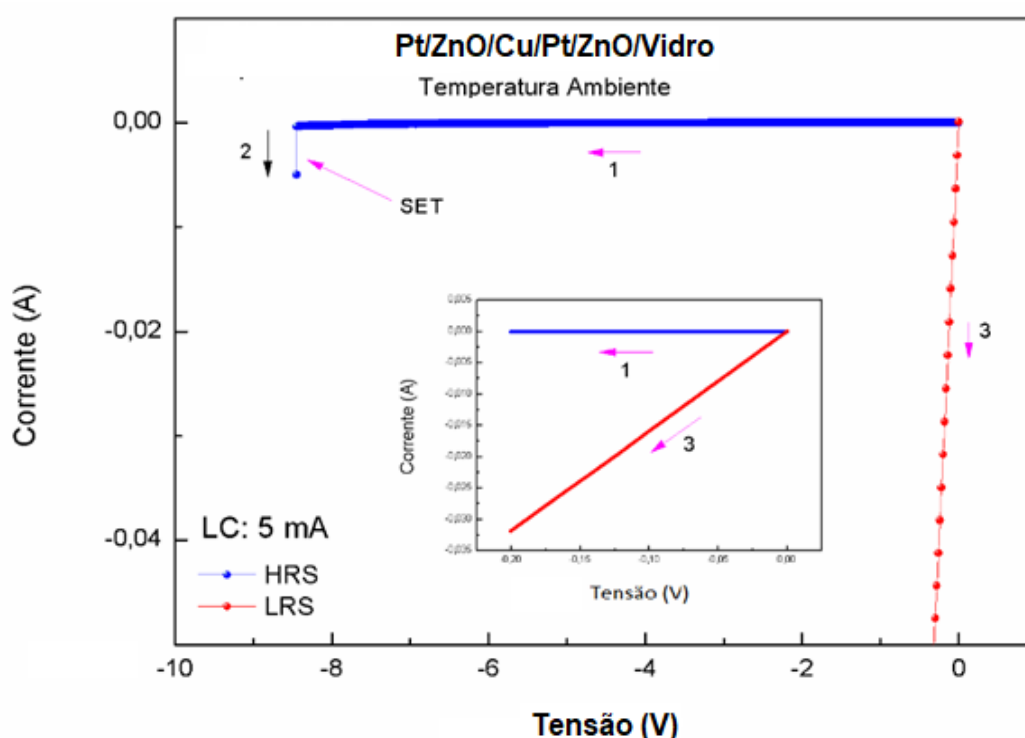
**Figura 27-** Curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 10 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico seguido de uma condução não linear devido a efeito de temperatura.

Os resultados acima foram obtidos em testes unipolares feitos na polarização positiva. Agora, serão apresentados os resultados para os testes unipolares para a polarização negativa, adotando CC de 1 mA, 5 mA e 10 mA. A figura 28 exibe o resultado da curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com CC de 1 mA. A amostra apresenta o processo de SET em um alto valor de tensão, em torno de  $-8$  V. Pode-se inferir que a amostra de ZnO possui uma boa estequiometria, ou seja, poucos defeitos de vacâncias de oxigênio, sendo necessário um maior campo elétrico para promover a formação do filamento condutor. A amostra não apresenta comportamento de comutação resistiva, pois não foi possível obter os ciclos de comutação. O gráfico inserido exibe o comportamento inicial da amostra, que é claramente do tipo ôhmico.



**Figura 28-** Curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 1 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico.

A figura 29 exibe a curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 5 mA na polarização negativa. O dispositivo apresenta o SET em um valor de tensão de aproximadamente  $-8,5$  V, porém o RESET não é observado. Isto implica que a amostra não apresenta comportamento de comutação resistiva sob LC de 5 mA e polarização negativa. O gráfico inserido exibe a região inicial para ficar mais claro o comportamento ôhmico obtido.

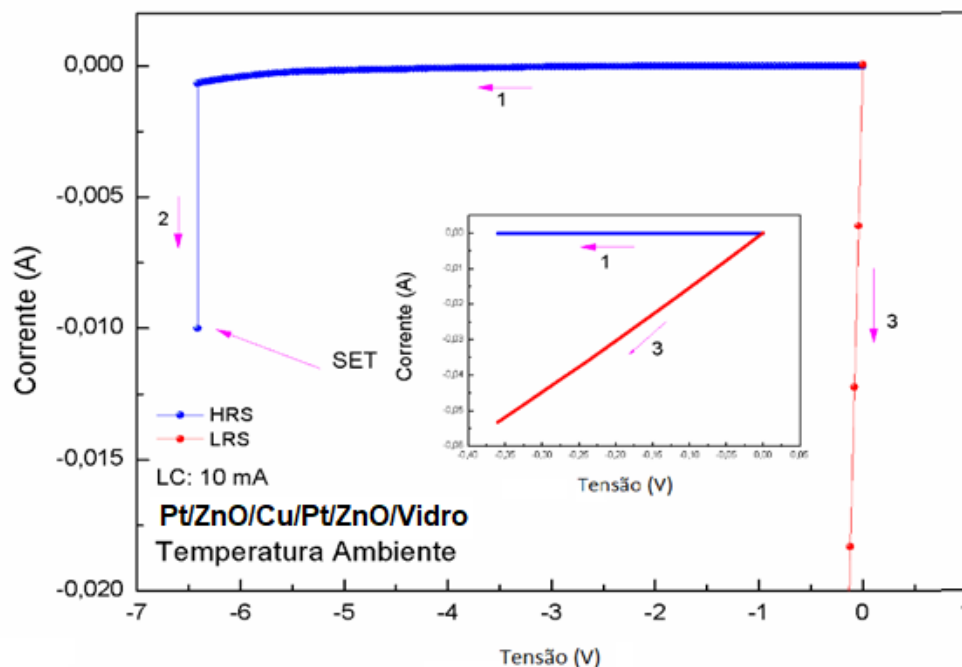


**Figura 29-** Curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 5 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico.

A figura 30 exibe o resultado das medidas elétricas ( $I \times V$ ) para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 10 mA na polarização negativa. O resultado assemelha-se com as demais medidas (LC de 1 mA e 5 mA) em que a amostra apresenta excelente condutividade, porém não é identificado comportamento de comutação resistiva. O gráfico inserido exibe a região inicial da curva  $I \times V$  para



que seja possível visualizar melhor o comportamento linear da curva LRS, exibindo o comportamento ôhmico obtido.

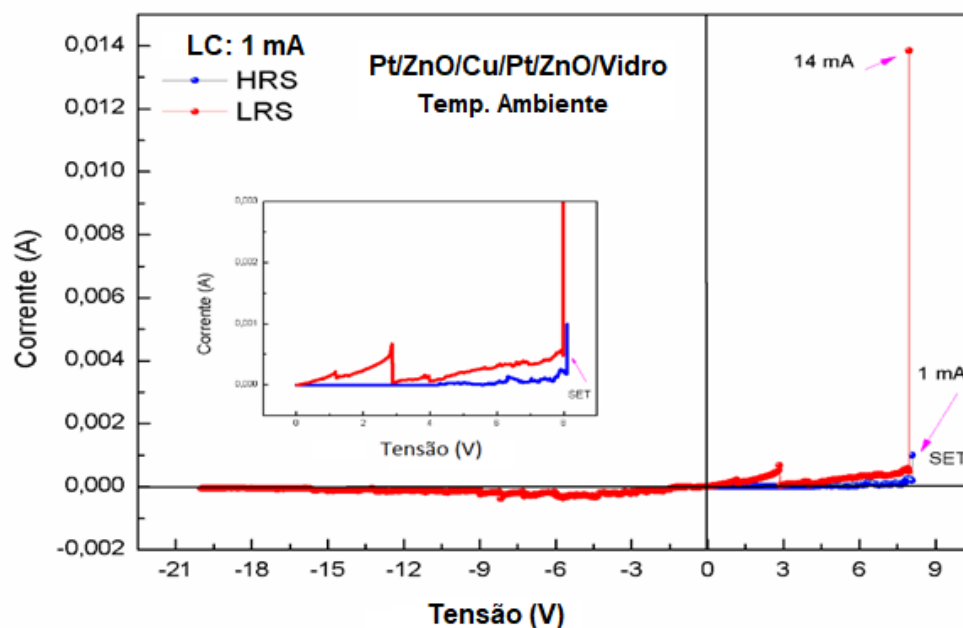


**Figura 30-** Curva  $I \times V$  para a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro com LC de 10 mA na polarização negativa. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento ôhmico.

Todos os resultados acima indicam que esta amostra não apresenta comportamento de comutação resistiva mesmo quando variamos o valor do limitador de corrente. O comportamento da corrente é diferente em cada polarização de tensão. A seguir, serão apresentados os resultados dos testes bipolares para essa amostra, adotando limitadores de corrente de 1 mA e 5 mA, a fim de observar se o comportamento de comutação resistiva será encontrado.

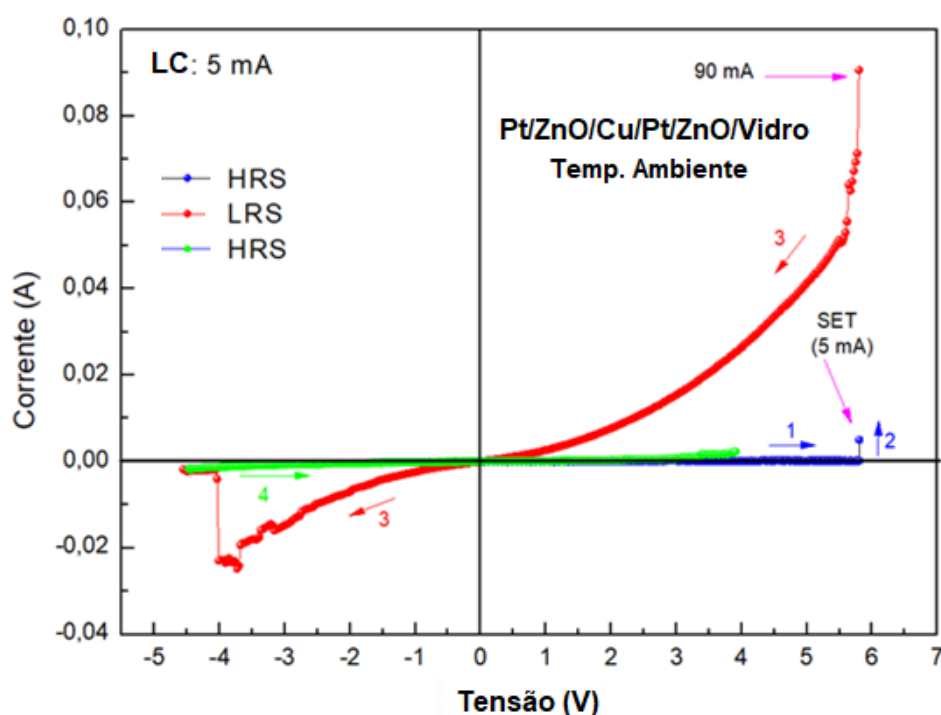
#### 4.2- Amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada à temperatura ambiente- teste bipolar

A figura 31 exibe o resultado para o teste bipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para uma LC de 1 mA. O comportamento encontrado não condiz com o de comutação resistiva bipolar, pois esperar-se-ia que a corrente seguisse ôhmica a partir do SET, o que não ocorreu. Ao desligar o equipamento para fazer uma nova varredura (teste bipolar) na polarização inversa, a corrente aumenta abruptamente. Ou seja, apesar de limitar-se a corrente em 1 mA, ao religar o aparelho, o valor da corrente começa a partir de um valor de aproximadamente 14 mA, mas abruptamente cai, como podemos ver no gráfico inserido. Também pode-se observar no gráfico inserido a flutuação da corrente ocasionada pelo efeito térmico.



**Figura 31-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para um teste bipolar sob LC de 1 mA. O gráfico inserido mostra um zoom da região em que ocorre o SET e um RESET.

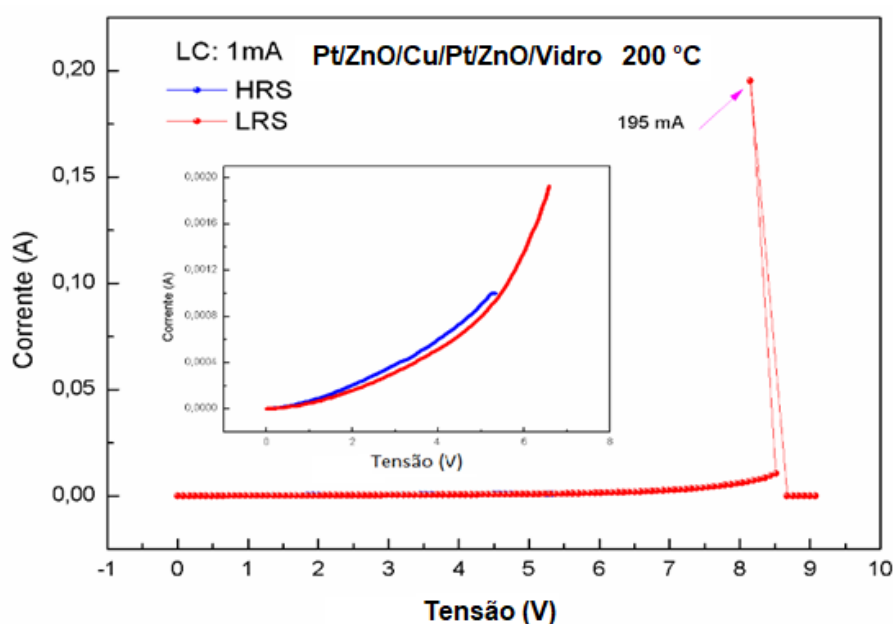
Um teste bipolar foi também realizado para uma LC de 5 mA a fim de tentarmos encontrar o comportamento de comutação resistiva. A figura 32 exibe este resultado. O comportamento exibido é similar para o caso com LC de 1 mA: após interromper a medida no valor de 5 mA de limitador de corrente, e fazer a consecutiva varredura para polarização inversa, o dispositivo, ao ser religado, começa com uma corrente de aproximadamente 90 mA. Claramente não é um comportamento de comutação resistiva, tendo em vista que se espera que a curva tenha um comportamento de laço. A corrente segue diminuindo na amostra e descrevendo a trajetória de forma similar ao comportamento bipolar de comutação resistiva, com exceção do fato de a corrente não tem um comportamento ôhmico. No lado negativo a amostra aparentemente exibe um processo de RESET em pouco mais de  $-20$  mV, e segue isolante no restante da varredura.



**Figura 32-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro para um teste bipolar sob LC de 5 mA.

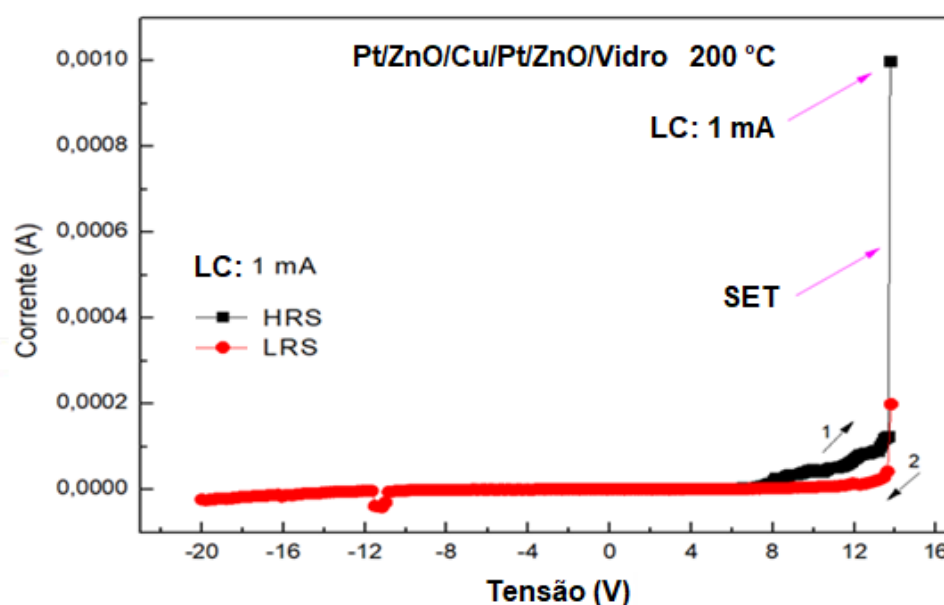
#### 4.3- Amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada à uma temperatura de 200 °C - teste unipolar

Uma outra amostra foi produzida e foi submetida a um aquecimento de 200 °C enquanto ocorria a sua deposição, a fim de entender como a temperatura na deposição poderia influenciar o comportamento elétrico desta amostra. A figura 33 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado nesta amostra, para uma LC de 1 mA. Devido ao contraste entre as escalas não é possível perceber a curva azul que exibe o estado HRS e posteriormente, o processo de SET. O gráfico inserido mostra o comportamento não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar não é encontrado nesta amostra. Outras medidas foram realizadas variando o LC e os resultados seguiram o mesmo padrão de comportamento. Esta amostra não exibiu comportamento de comutação resistiva.



**Figura 33-** Curva  $I \times V$  do teste unipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. O gráfico inserido mostra um zoom da região inicial exibindo o comportamento não linear da corrente.

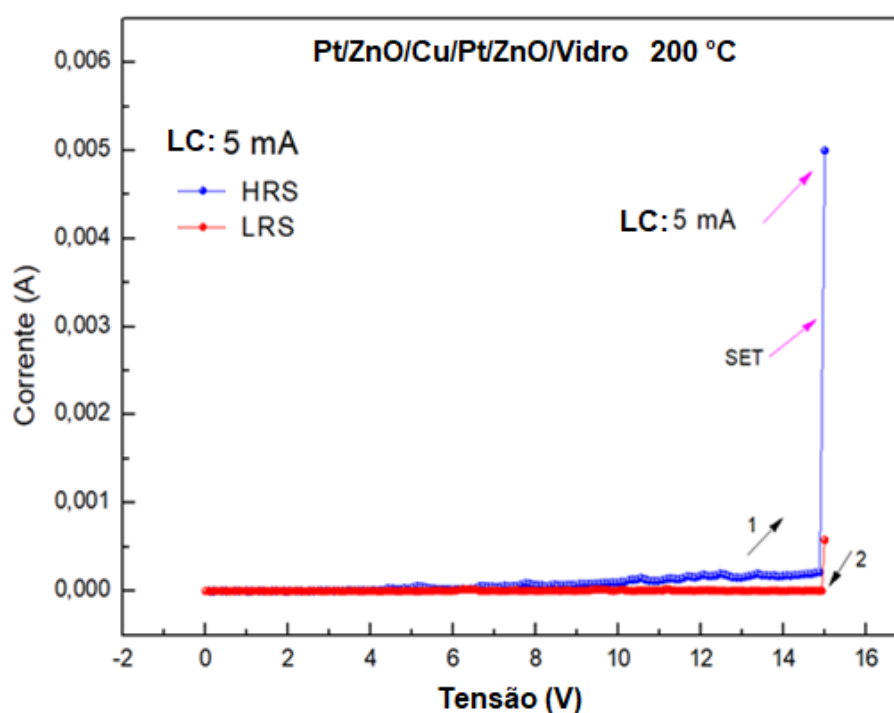
Fazendo agora um teste bipolar desta amostra e utilizando o mesmo limitador de corrente de 1 mA, percebe-se que, ao fazer a varredura na polarização contrária. Ou seja, após desligar e religar o aparelho, fazendo uma nova varredura na polarização inversa, a amostra exibe uma queda abrupta da corrente. Este tipo de comportamento pode ser entendido como comportamento de comutação *Threshold*. Como há uma queda abrupta ao inverter a polarização, esta amostra poderia ser aplicada como interruptor eletrônico, que possui esta característica. Porém, pelo seu comportamento volátil não pode ser empregada em dispositivos RRAM.



**Figura 34-** Curva  $I \times V$  do teste bipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. Foi encontrado apenas um comportamento de comutação Threshold.

É importante notar que, diferentemente da amostra depositada à temperatura ambiente, ao se fazer um teste bipolar, invertendo a polaridade, a corrente na amostra aumenta abruptamente.

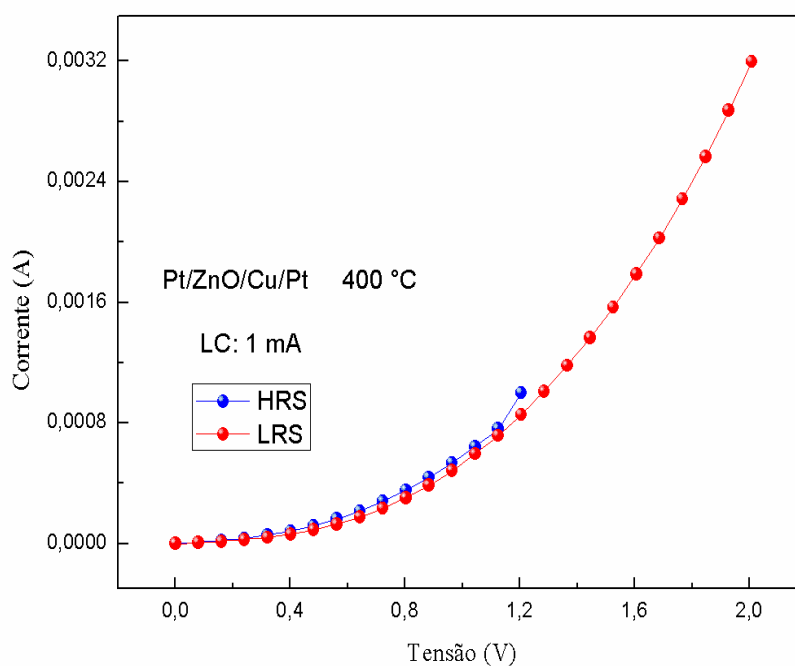
Adotando um limitador de corrente de 5 mA um novo teste foi feito em um novo ponto da amostra para observar como o limitador influencia no comportamento dela. Como podemos ver na figura 35, o comportamento é similar para o caso com o limitador de 1 mA. Ao inverter a polaridade, a corrente cai abruptamente e a amostra torna-se isolante. O processo de SET se dá em um alto valor de tensão, cerca de 15 V, similar com a amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada à temperatura ambiente. Então, podemos concluir que esta amostra apresenta comportamento de comutação *Threshold*.



**Figura 35-** Curva  $I \times V$  do teste bipolar da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro depositada em 200° C. Foi encontrado um comportamento de comutação Threshold para uma LC de 5mA.

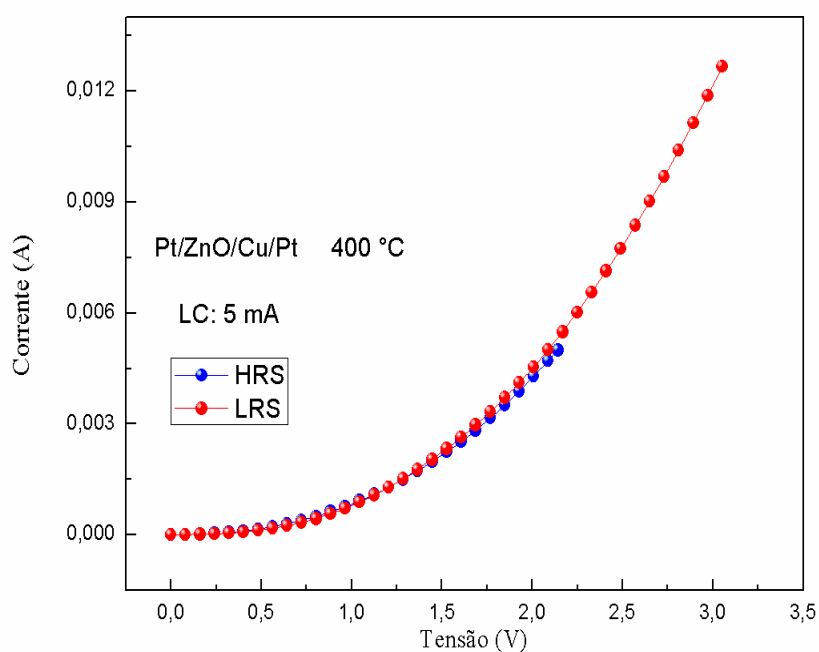
#### 4.4- Amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em uma temperatura de 400 °C - teste unipolar positivo

A amostra Pt/ZnO/Cu/Pt foi depositada sob aquecimento de 400 °C para estudar se a aplicação de temperatura durante a deposição influencia o comportamento elétrico desta amostra. A figura 36 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura positiva para uma LC de 1 mA. O gráfico mostra o comportamento não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar não é encontrado nesta amostra.



**Figura 36-** Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 1 mA.

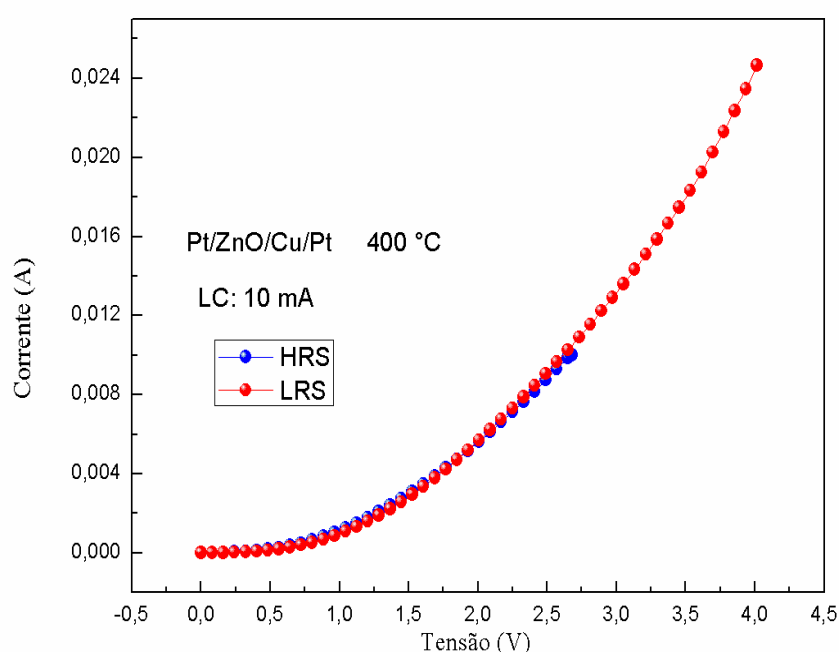
A figura 37 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura positiva para uma LC de 5 mA. O gráfico mostra o comportamento também não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar também não é encontrado nesta amostra.



**Figura 37-** Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 5 mA.



A figura 38 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura positiva para uma LC de 10 mA. O gráfico mostra o comportamento também não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar também não é encontrado nesta amostra.

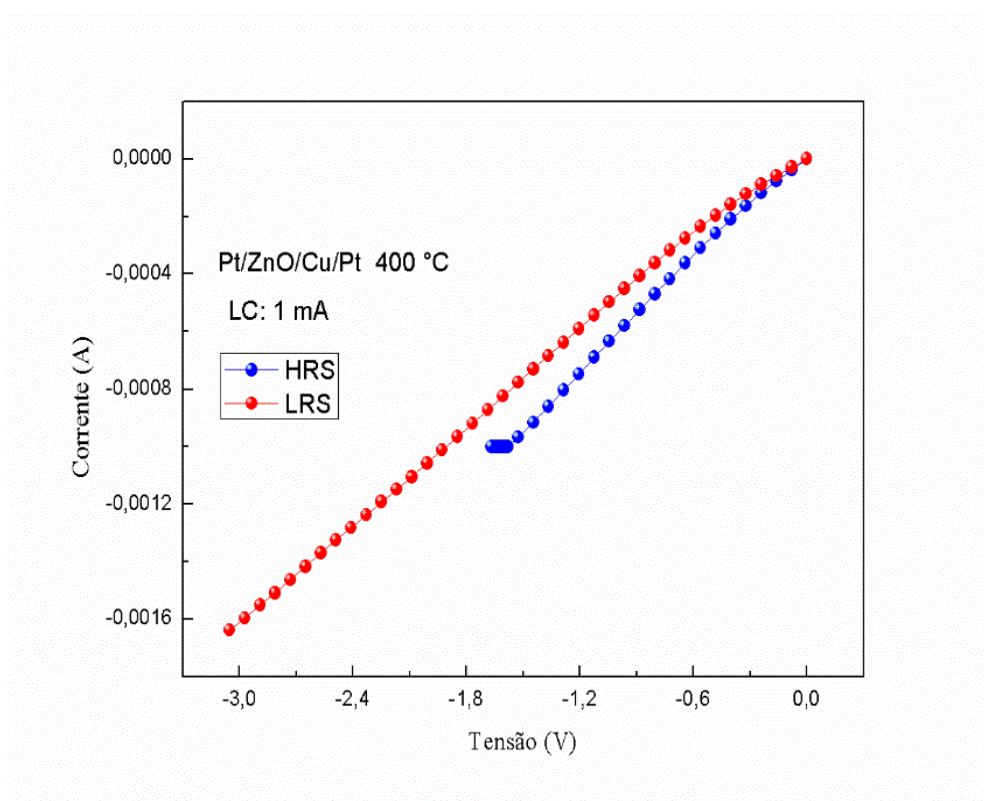


**Figura 38** - Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura positiva da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 10 mA.

Pode-se perceber que estas amostras apresentaram comportamento condutor durante toda a varredura, porém não era uma condução do tipo ôhmica, que se caracteriza por uma reta linear  $I \times V$ . A temperatura provavelmente age aumentando os defeitos no filme isolante criando centros armadilhões contribuindo com o aumento gradual da corrente.

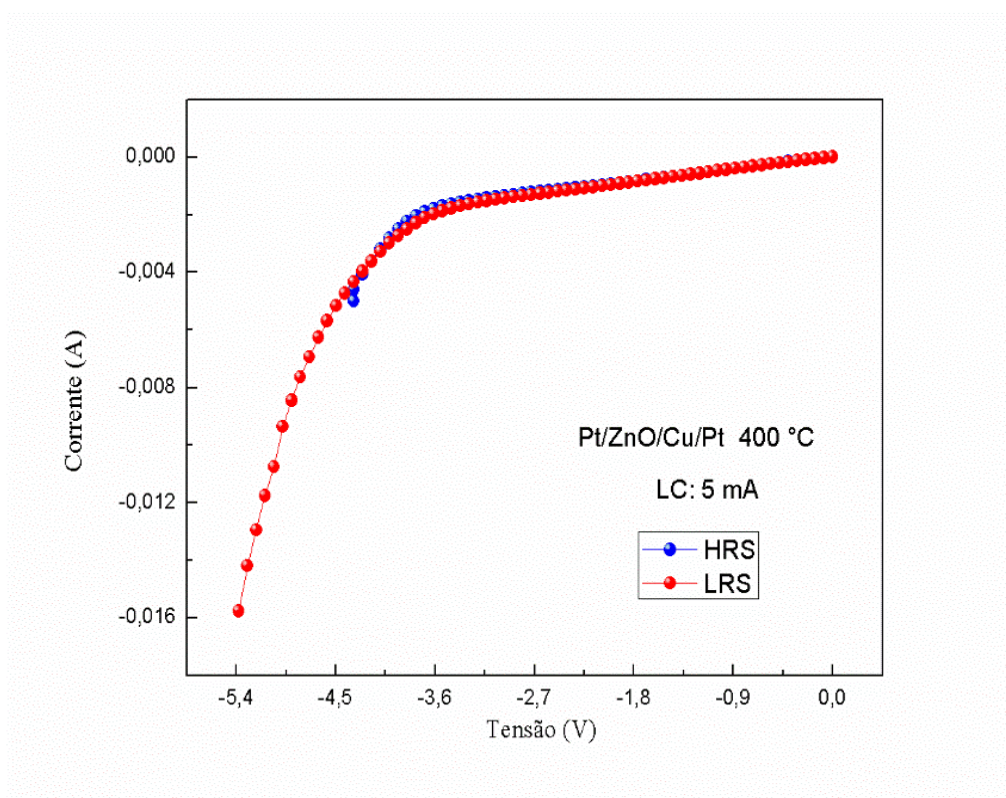
#### 4.5- Amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada à temperatura de 400 °C - teste unipolar negativo

A amostra Pt/ZnO/Cu/Pt foi depositada sob aquecimento de 400 °C para estudar se a aplicação de temperatura durante a deposição influencia o comportamento elétrico desta amostra. A figura 39 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura negativa para uma LC de 1 mA. O gráfico mostra o comportamento não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando a amostra não exibe comutação resistiva, identicamente ao comportamento para a varredura positiva.



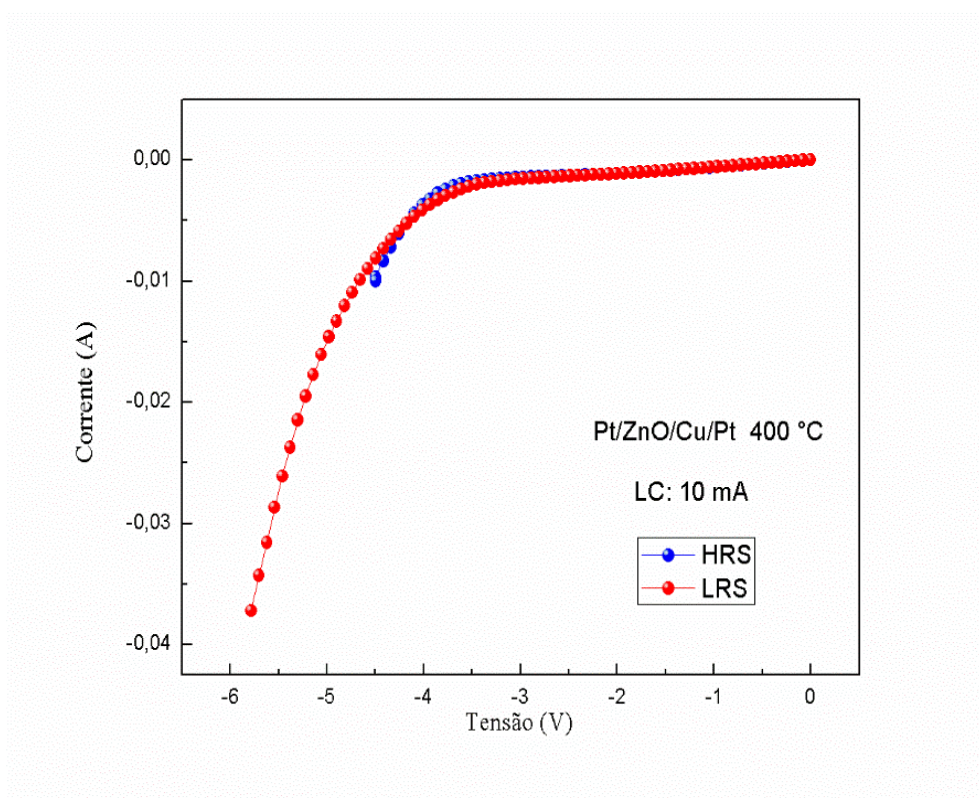
**Figura 39** - Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 1 mA.

A figura 40 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura negativa para uma LC de 5 mA. O gráfico mostra o comportamento também não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar também não é encontrado nesta amostra.



**Figura 40-** Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 5 mA.

A figura 41 exibe a curva  $I \times V$  do teste unipolar realizado na varredura negativa para uma LC de 5 mA. O gráfico mostra o comportamento também não linear da corrente tanto para o HRS como para o LRS, indicando que o comportamento de comutação resistiva filamentar também não é encontrado nesta amostra.



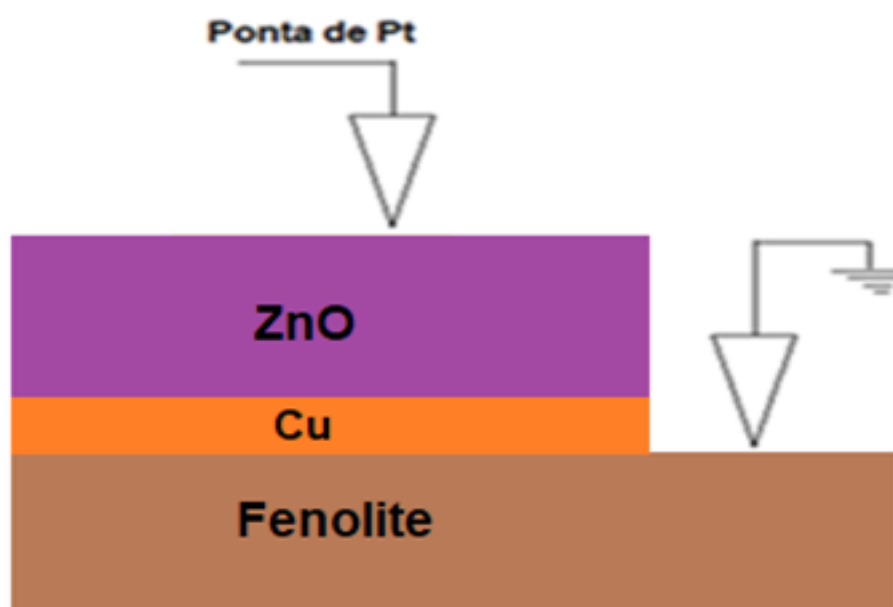
**Figura 41-** Curva  $I \times V$  do teste unipolar com varredura negativa da amostra Pt/ZnO/Cu/Pt depositada em 400° C para uma LC de 10 mA.

A aplicação de uma temperatura de 400 °C não contribuiu para o comportamento de comutação resistiva filamentar, pois o processo de SET não é observado. Como a curva  $I \times V$  apresenta aumento gradual da corrente, pode-se inferir que a temperatura também provocou defeitos nesta amostra, criando centros armadilhadores, favorecendo o transporte de cargas no material isolante.

#### 4.6- Amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite depositada à temperatura ambiente

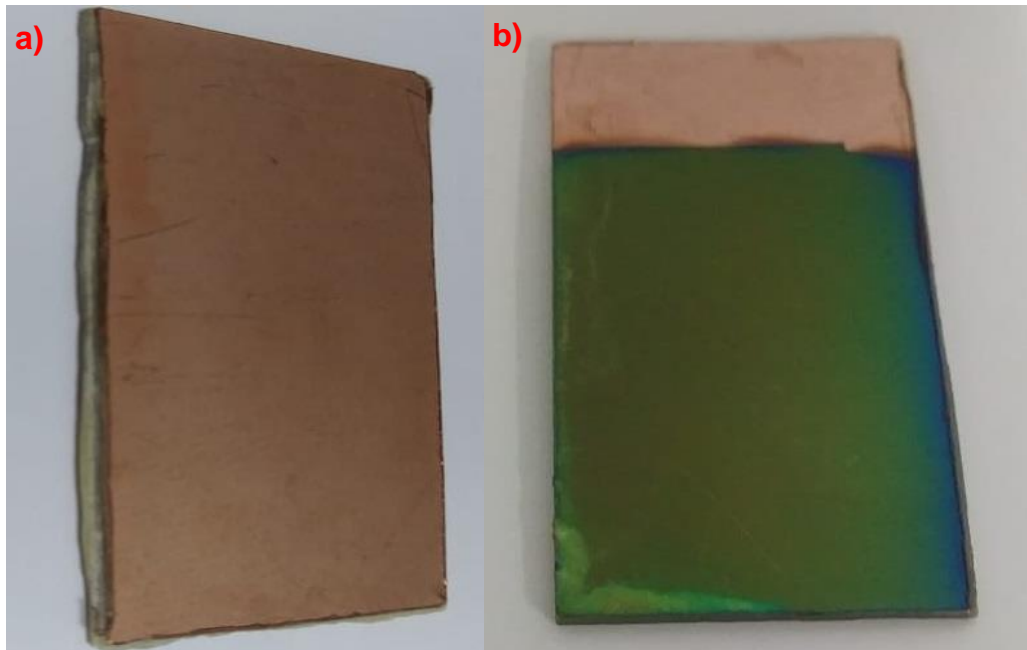
A figura 42 exibe a representação esquemática da estrutura Pt/ZnO/Cu/Fenolite que foi construída a fim de verificar uma nova possibilidade de utilização de material, o fenolite, no caso. O fenolite é um laminado plástico produzido na indústria utilizado como isolante elétrico, recoberto de uma fina camada de cobre metálico que pode ser utilizado em circuitos.

O eletrodo superior utilizado é a platina e testes unipolares na polarização positiva foram realizados a fim de se estudar este dispositivo. Os testes foram realizados considerando dois limitadores de corrente, que foram 5 mA e 10 mA, como veremos a seguir.



**Figura 42** - Representação esquemática da estrutura Pt/ZnO/Cu/Fenolite, em que o fenolite (Cu) é utilizado como eletrodo inferior que é aterrado.

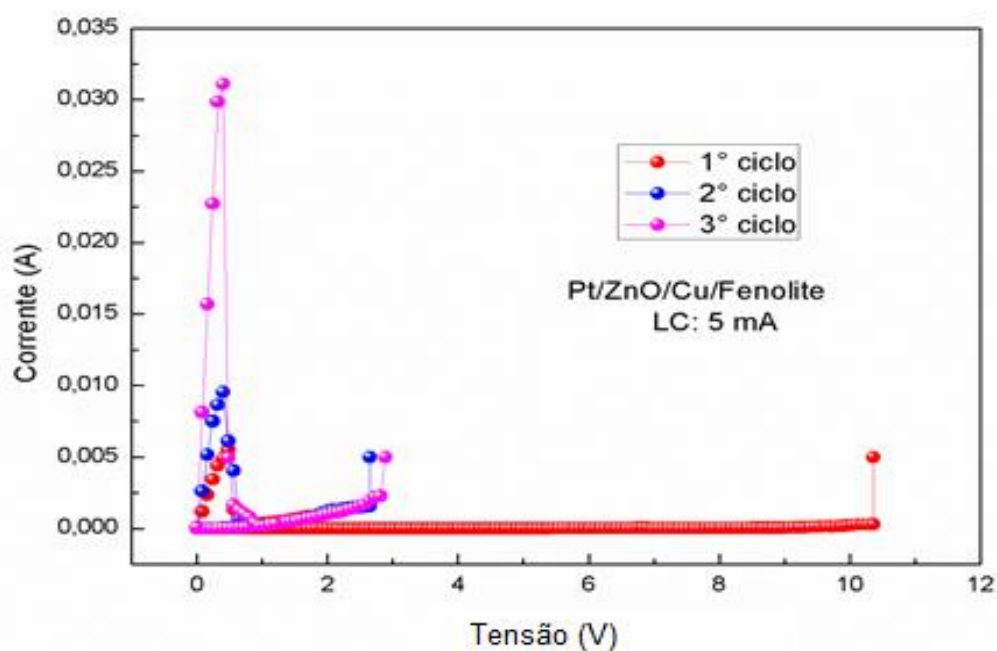
A figura 43 (a) mostra a placa de fenolite sem nenhuma deposição e a figura 43 (b) exibe a amostra ZnO/Cu/Fenolite. A cor esverdeada deve-se provavelmente à oxidação do Cu durante o processo de deposição do ZnO.



**Figura 43-** a) placa de Fenolite sem nenhum filme depositado; b) amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite.

A figura 44 exibe o comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite em que foi utilizado um limitador de corrente de 5 mA. Podemos perceber que o primeiro processo de SET só ocorre numa tensão de aproximadamente 10.3 V e os demais ocorrem em tensões menores que 3 V, indicando que esta amostra precisa de um processo de formação, em que a principal característica é o alto valor de tensão para o primeiro SET.

Podemos observar que o comportamento de comutação resistiva é satisfatoriamente obtido devido aos processos de SET e RESET serem encontrados. O terceiro ciclo apresenta uma maior corrente alcançada provavelmente devido ao fato de que cada ciclo forma um caminho condutor novo a partir dos que já existem.

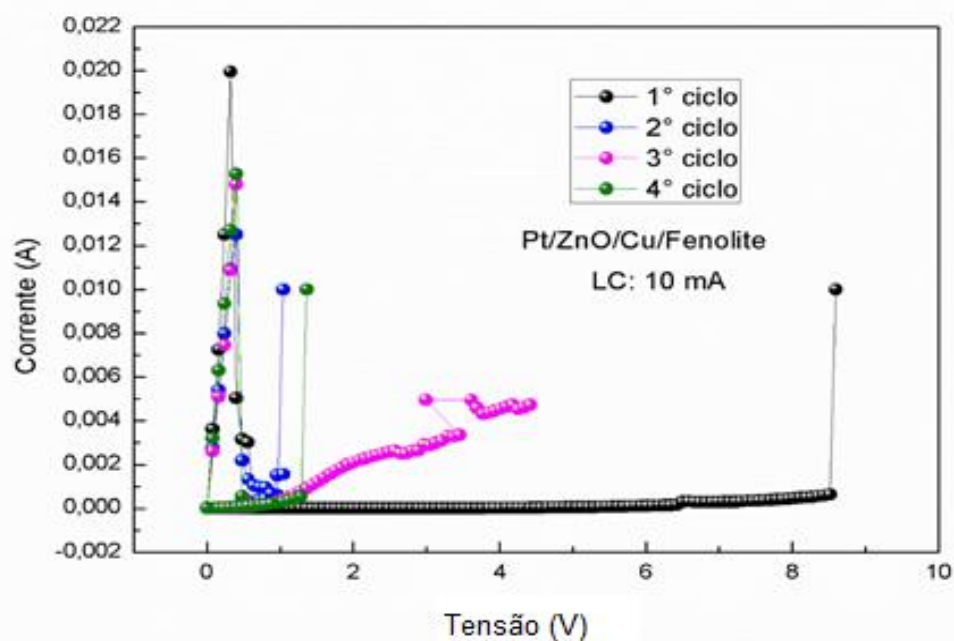


**Figura 44-** Comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite com um limitador de corrente de 5 mA. Três ciclos são obtidos a fim de analisar a comutação resistiva dessa amostra.

A figura 45 exibe o comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite em que foi utilizado um limitador de corrente de 10 mA. Podemos perceber que novamente o primeiro processo de SET só ocorre numa tensão elevada de aproximadamente 8,5 V e os demais ocorrem em tensões menores que 2 V, de forma semelhante ao resultado obtido na medida com LC de 5 mA, indicando que também foi necessário um processo de formação.

O comportamento de comutação resistiva é encontrado após a varredura de tensão por quatro ciclos de comutação. O terceiro ciclo exibe uma flutuação de comportamento, porém no quarto ciclo percebemos uma estabilidade do comportamento.





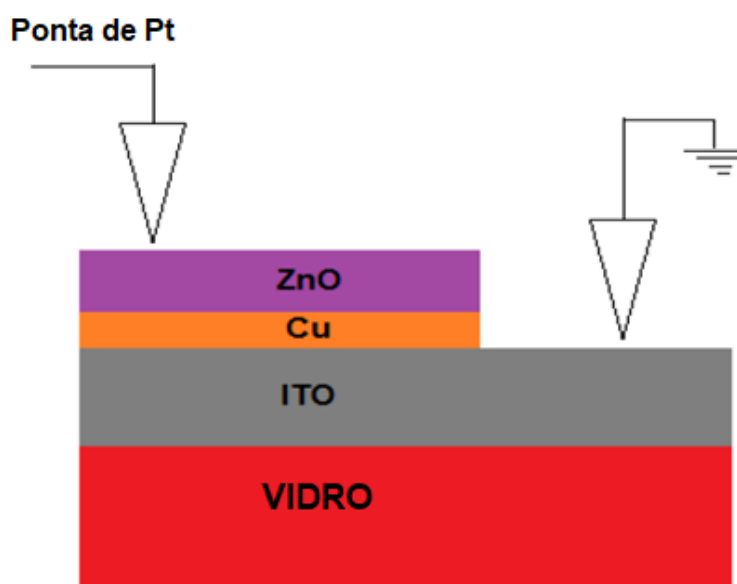
**Figura 45-** Comportamento de comutação resistiva para a amostra Pt/ZnO/Cu/Fenolite com um limitador de corrente de 10 mA para quatro ciclos de comutação resistiva.

Podemos concluir que o fenolite é uma estrutura que pode ser utilizada como uma nova forma de obtenção do dispositivo de comutação resistiva, pois o estudo preliminar feito neste trabalho evidenciou que a amostra apresenta bom comportamento de comutação resistiva, com os processos de SET e RESET bem definidos, além de ser um componente de baixo custo de aquisição.



#### 4.7- Amostra Pt/ZnO/Cu/ITO depositada à uma temperatura ambiente

Uma amostra utilizando ITO como eletrodo inferior foi fabricada para testar o comportamento de comutação resistiva sob estrutura do tipo capacitor. A representação esquemática da estrutura dessa amostra é mostrada na figura 46, onde uma ponta de platina foi utilizada como eletrodo superior. Esta amostra foi produzida a partir de um alvo cerâmico de ZnO diferente do alvo utilizado nas amostras anteriores (devido ao desgaste dos alvos cerâmicos durante o processo de deposição, é necessária a substituição por um novo alvo). Os resultados que serão discutidos a seguir indicam que a mudança de alvo causou modificação no comportamento elétrico da amostra e o comportamento de comutação resistiva é obtido, provavelmente pela quantidade de defeitos ser diferente em cada alvo (provados no processo de fabricação), como veremos a seguir.

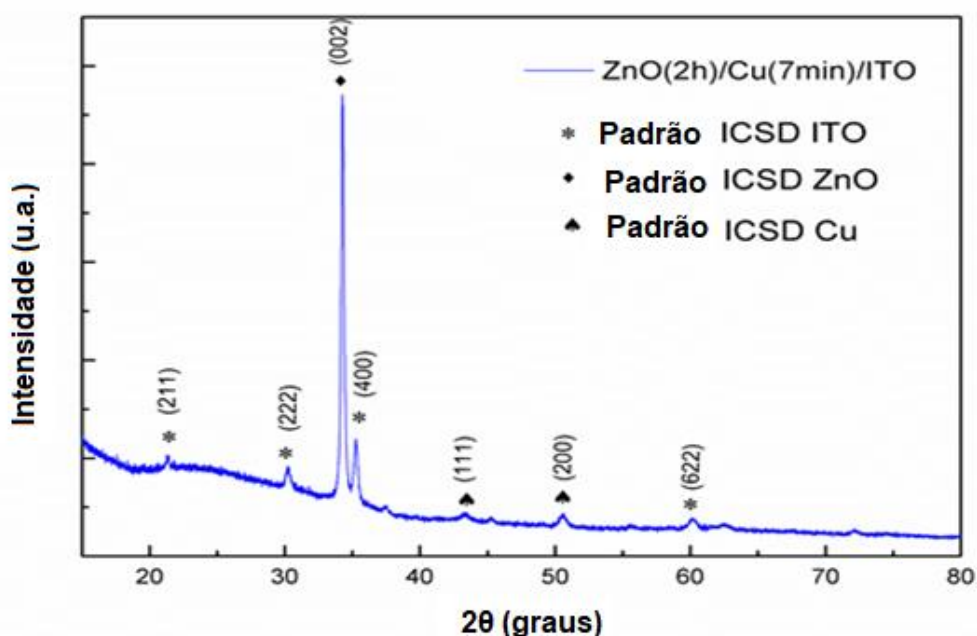


**Figura 46-** Representação esquemática da estrutura Pt/ZnO/Cu/ITO/Vidro.

A figura 47 exibe o difratograma da amostra ZnO/Cu/ITO e os picos referentes ao substrato de ITO, camada de Cu e camada de ZnO são

encontrados. Podemos observar uma direção preferencial do ZnO na direção (002). O dispositivo apresenta boa cristalinidade dos filmes finos depositados.

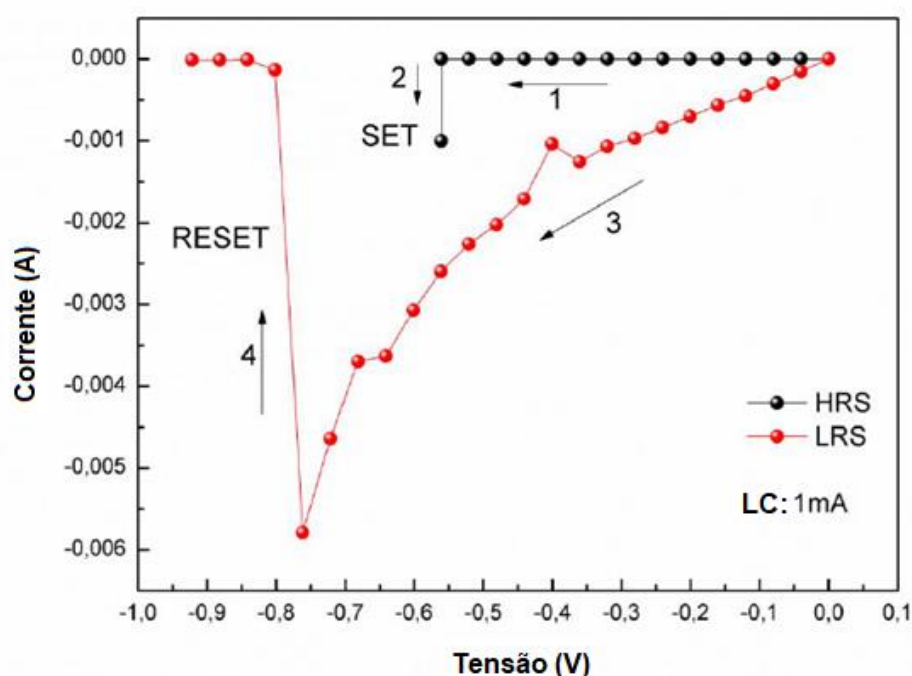
O tempo de deposição para o ZnO foi de 2h e para o Cu foi de 7 min. O intuito de inserir a camada de Cu nesta estrutura foi a de obter uma estrutura diferente ao que já está na literatura, abrindo possibilidades para obtenção de novos dispositivos a partir de materiais já extensivamente utilizados. Vários estudos de comutação resistiva foram feitos utilizando o filme fino de ZnO, mas nenhuma configuração como esta foi encontrada. Apesar de uma estrutura incomum, ela apresentou características de comutação resistiva.



**Figura 47-** Difratoograma da estrutura Pt/ZnO(2h)/Cu(7min)/ITO em que os picos do ITO, CU e ZnO foram encontrados.

A figura 48 exibe a curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA durante um teste unipolar na polarização negativa. Acompanhando a setas, temos: a seta 1 exibe o estado HRS, indicando que o filme óxido era isolante até que em aproximadamente  $-0,6$  V o dispositivo comuta para o estado LRS (seta 2), processo que chamamos de SET. O aparelho é desligado e ao religa-lo é feita

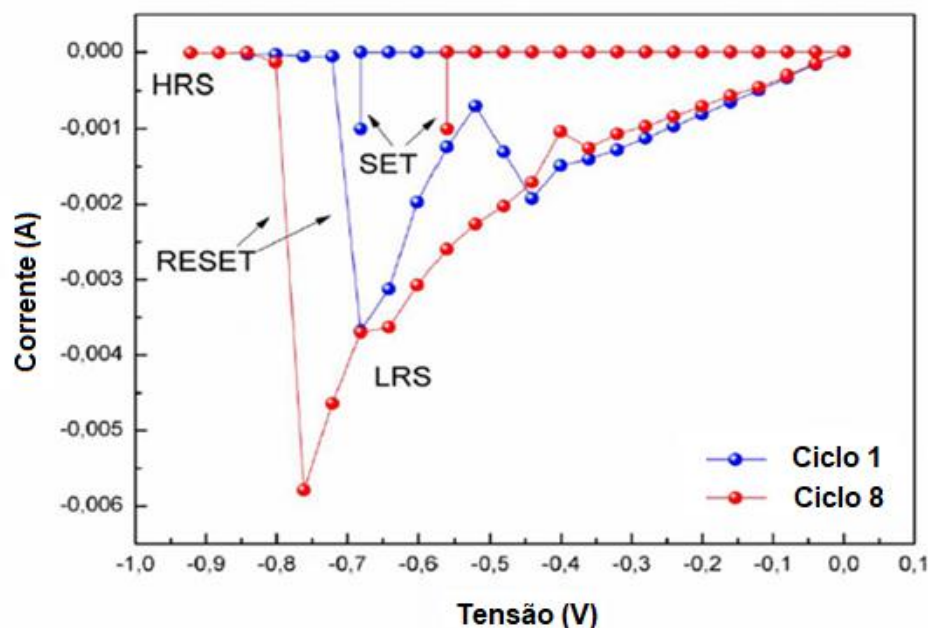
uma nova varredura, a partir de 0 V, o dispositivo se comporta inicialmente de maneira ôhmica (seta 3) e, a partir de  $-0,4$  V começa a fluir de forma não linear até atingir o RESET em um valor de aproximadamente  $-0,8$  V, comutando para o estado HRS (seta 4). Aqui podemos observar que o dispositivo apresenta o comportamento de comutação resistiva. O valor de corrente atingindo antes do RESET foi de aproximadamente  $-6$  mA, o que é um valor baixo e indica que um filamento fraco foi formado, não suportando o efeito térmico causado pelo aquecimento Joule e acaba se rompendo. Uma amostra de controle foi fabricada sob estrutura Pt/ZnO/ITO que não apresentou comportamento de comutação resistiva, ou seja, não apresentou o ciclo de comutação.



**Figura 48-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa.

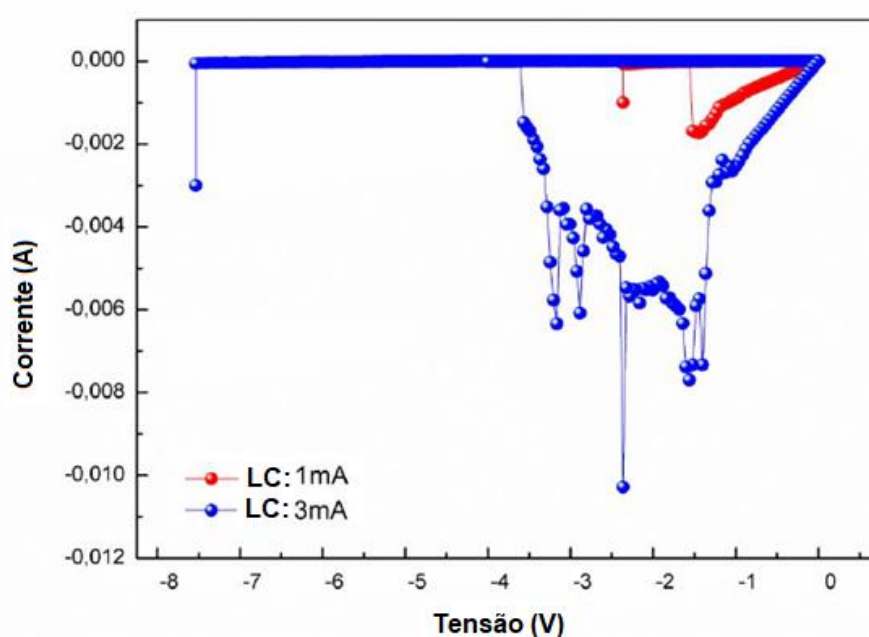
A figura 49 exhibe o comportamento de comutação resistiva da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO para o primeiro e oitavos ciclos de comutação resistiva. Os ciclos possuem bastante similaridade demonstrando que a amostra possui um comportamento estável e boa repetibilidade. O comportamento filментар unipolar é caracterizado pela distribuição dos valores de tensão de SET e

RESET ocasionada pela não homogeneidade dos locais onde ocorrem as rupturas dos filamentos e por isso percebemos que não há uma exatidão onde ocorrem os processos de SET e RESET exibidos na figura 49. Os valores de  $V_{SET}$  e  $V_{RESET}$  muito baixos mostram como este dispositivo pode ser utilizado em dispositivos RRAM, tendo em vista que uma das características desejáveis é a baixa tensão de operação. Apesar de ser uma estrutura atípica, ela conseguiu atingir oito ciclos de comutação resistiva, o que nos motiva a descobrir quais parâmetros poderiam ser modificados a fim de obter uma melhoria da performance, em que se espera que o dispositivo apresente uma quantidade maior de ciclos de comutação. Como a amostra de controle não exibiu comutação resistiva, podemos inferir que a camada de Cu auxilia a condução de corrente no filme isolante provavelmente através de contribuição na formação do filamento.



**Figura 49-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa exibindo dois ciclos de comutação resistiva (ciclos 1 e 8) para evidenciar que a amostra exibe a comutação resistiva.

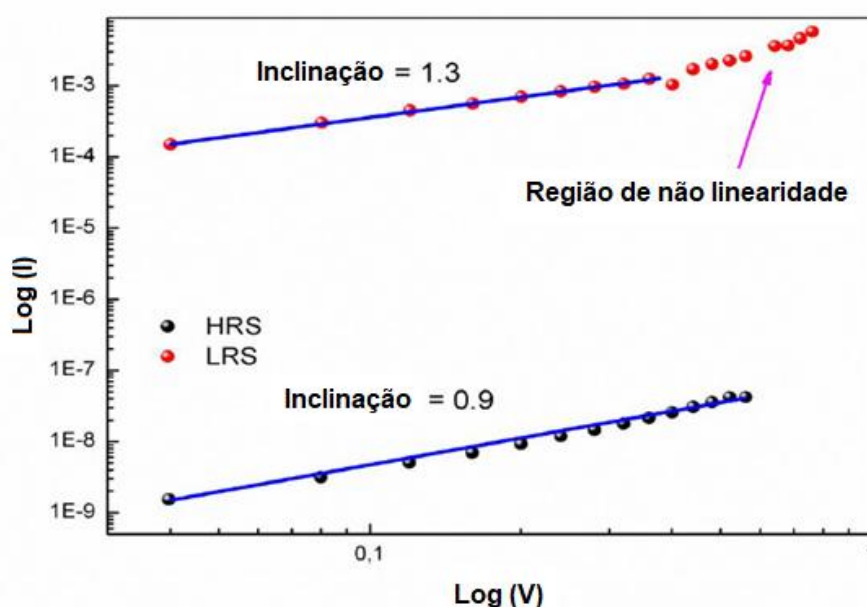
A figura 50 exibe as curvas  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO com valores de LC de 1 mA e 3 mA na polarização negativa exibindo a influência deste parâmetro no comportamento de comutação resistiva. A inclinação da curva azul com LC de 3 mA é maior do que a inclinação da curva com 1 mA. Isto indica que, com uma LC maior, uma densidade de corrente mais alta flui pelo dispositivo indicado pela curva azul. A corrente após certo valor continua fluindo, porém de forma não linear, devido a um efeito térmico, até que começa a cair e finalmente o processo de RESET é obtido. A curva vermelha também apresenta isso, porém devido à escala, tal comportamento é pouco perceptível. A curva azul exibe um valor de  $V_{SET}$  bem superior aos demais dados e pode ser devido a estequiometria local do filamento ou sujeira/poeira na superfície da amostra que inviabiliza o processo.



**Figura 50-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA e 3 mA na polarização negativa exibindo a influência da LC no comportamento de comutação resistiva.

A figura 51 exibe o resultado do ajuste feito da curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA (figura 48). Por meio desse ajuste pode-se

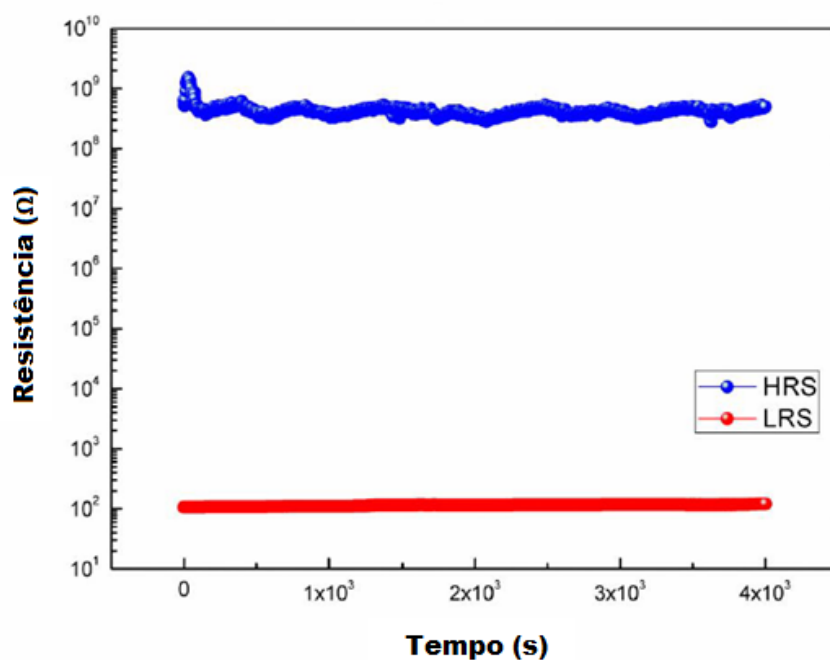
entender o seu mecanismo de condução de corrente nos estados LRS e HRS. Para o estado LRS é encontrado o mecanismo de condução ôhmico, assim como para a curva HRS. Isto indica que existe uma alta corrente de fuga, o que confere com o fato de o processo de SET ocorrer em valores de tensão mais baixos. Utiliza-se a escala log-log para plotar os dados  $I \times V$  e observar o comportamento que é exibido pelo dispositivo. A provável alta densidade de defeitos no filme de ZnO pode ser responsável por esta característica da curva HRS com comportamento linear, ou seja, a condução no estado isolante tem um comportamento do tipo ôhmico, porém o dispositivo ainda está no estado de alta resistência. Para o LRS na região de altas tensões, podemos observar uma região de não linearidade, que é entendida como efeito térmico na corrente.



**Figura 51-** Ajuste feito da curva  $I \times V$  da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob LC de 1 mA a fim de entender o mecanismo de condução de corrente nesta amostra.

A figura 52 exibe a curva de retenção da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO sob tensão de leitura de  $-0,1$  V. A medida é feita após obtermos um ciclo de comutação, onde é feita uma tabela com o valor de tensão que o aparelho deve aplicar ao dispositivo (este valor é denominado tensão de leitura, que foi de -

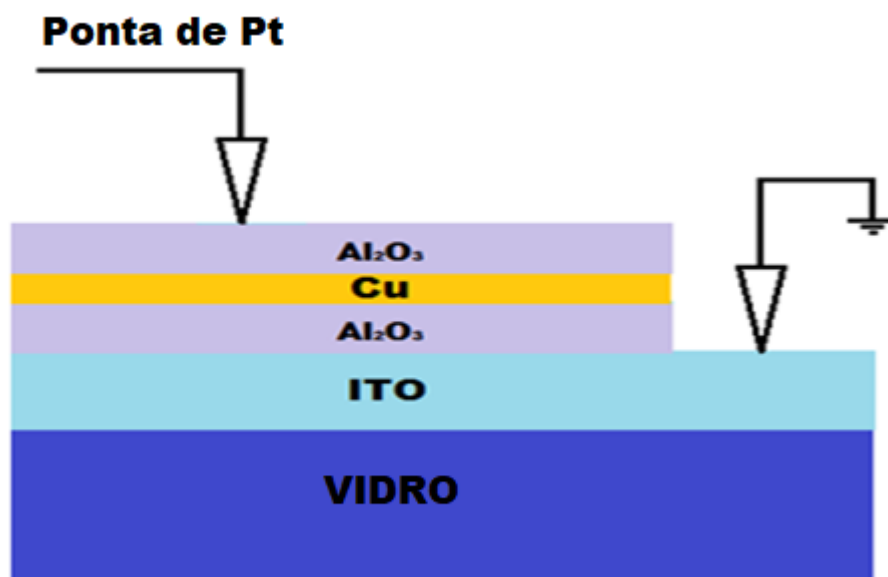
0,1V em nosso caso) para cada estado LRS e HRS, e a dependência da resistência com o tempo é então analisada. Ou seja, em cada estado o aparelho aplica de forma constante a tensão de leitura de  $-0,1\text{ V}$  e obtém os valores de corrente exibidos pelo dispositivo, em função do tempo. Os estados LRS e HRS que podemos ver na figura 52 são bastante estáveis e há uma nítida distinção entre os estados com aproximadamente 7 ordens de magnitude, ou seja, não apresentando degradação. Em termos de aplicações em dispositivos de memória, podemos dizer que as informações armazenadas neste dispositivo podem ser mantidas por mais de  $10^3$  segundos por dias ou semanas, o que evidencia a potencial aplicação deste dispositivo em dispositivos RRAMs.



**Figura 52-** Curva de retenção da amostra Pt/ZnO/Cu/ITO com uma tensão de leitura de  $-0.1\text{ V}$ .

#### 4.8- Amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO depositada em uma temperatura ambiente

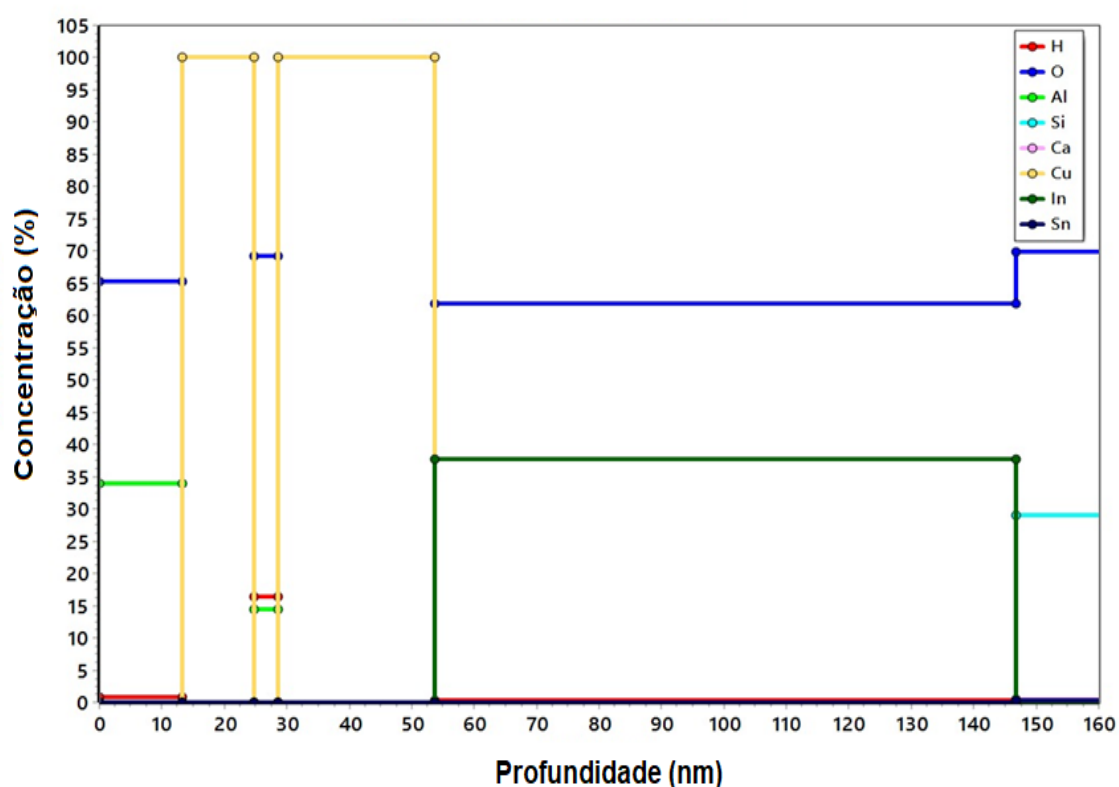
Uma amostra utilizando um filme fino de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi fabricada para testar o comportamento de comutação resistiva sob estrutura do tipo capacitor, como podemos ver a representação esquemática dessa estrutura que é mostrada na figura 53. Na estrutura, uma ponta de platina foi utilizada como eletrodo superior. A estrutura consiste de um empilhamento de camadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intercaladas com uma camada de Cu metálico. Um filme de ITO foi utilizado como eletrodo inferior que foi aterrado. Uma amostra de controle foi fabricada sem a camada de Cu e não apresentou comutação resistiva, que foi observada apenas na amostra que possui a camada de Cu inserida entre duas camadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 53-** Representação esquemática da estrutura Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO.

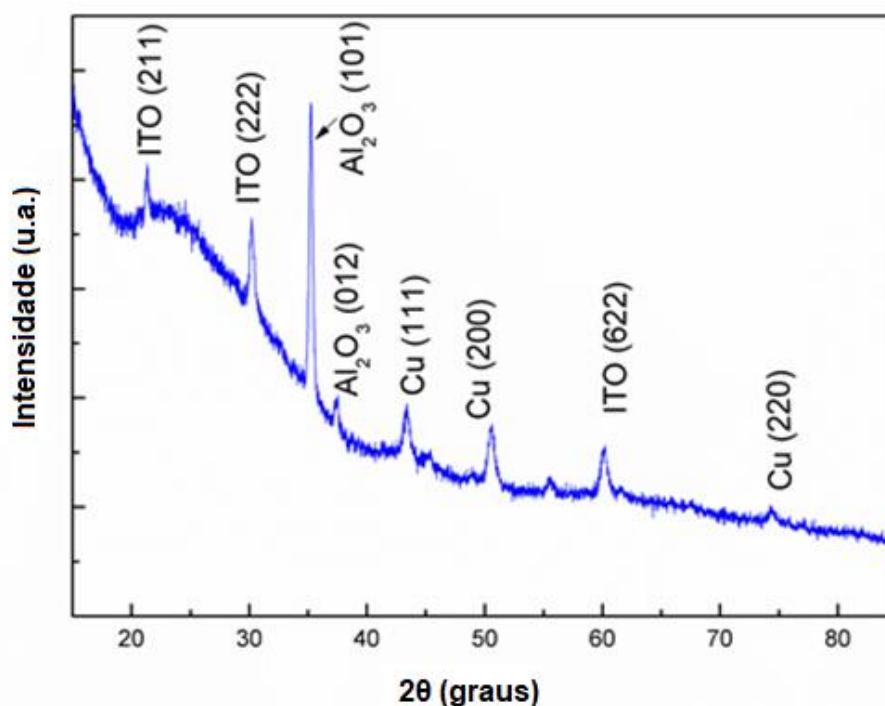


Em nosso estudo, o perfil de profundidade elemental dos filmes foi determinado usando um feixe de  $4\text{He}^+$  com 2.2 MeV em um acelerador tendem modelo 5SDH. Os íons retroespalhados foram detectados por um detector de barreira de superfície tipo Si posicionado em  $170^\circ$  e  $120^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe. O espectro RBS foi analisado com os programas SIMNRA e multiSIMNRA que estimaram a espessura estimada dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Cu da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13 nm)/Cu (10 nm)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3 nm)/ITO(100 nm), como pode ser visto na figura 54.



**Figura 54-** Perfil de profundidade em função da porcentagem atômica da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{ITO}/\text{vidro}$  que foi utilizada como referência na estimativa dos valores de espessura.

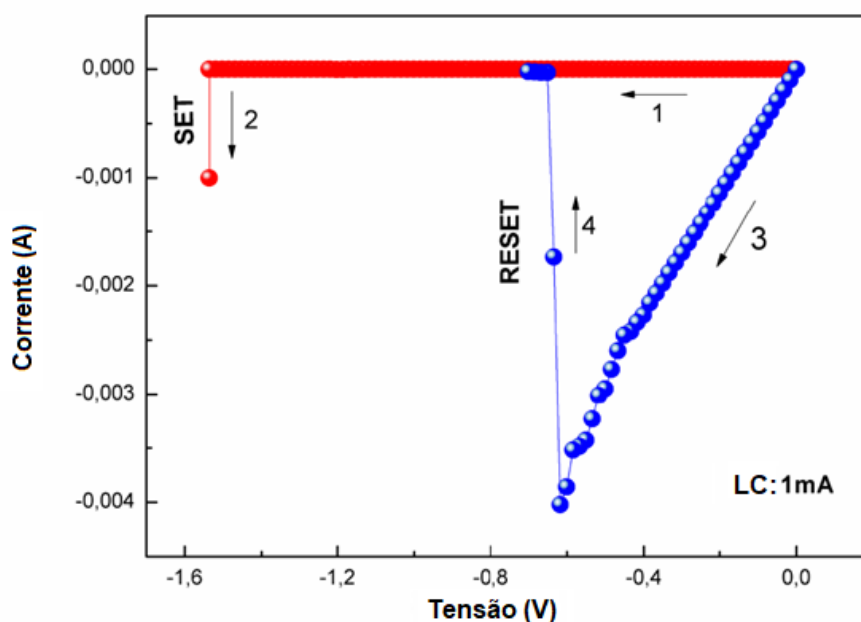
A figura 55 exibe o difratograma da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}$  e podemos observar os picos referentes ao substrato de ITO, camada de Cu e camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podemos observar uma direção preferencial do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na direção (101). O dispositivo apresenta boa cristalinidade dos filmes finos depositados. O tempo de deposição para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de 3h e para o Cu foi de 7 mim.



**Figura 55-** Difratograma da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ .

A figura 56 exibe a curva  $I \times V$  da amostra  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}$  sob LC de 1 mA na polarização negativa no modo unipolar. Fazendo a varredura na polarização negativa, acompanhando as setas, temos: a seta 1 indica que a amostra se encontrava no estado HRS, porque que o filme óxido era isolante até que em aproximadamente  $-1,6$  V o dispositivo alterna para o estado LRS (seta 2), que chamamos SET. Ao desligar o aparelho e religá-lo para fazer a nova varredura a partir de 0 V, o dispositivo se comporta inicialmente de maneira

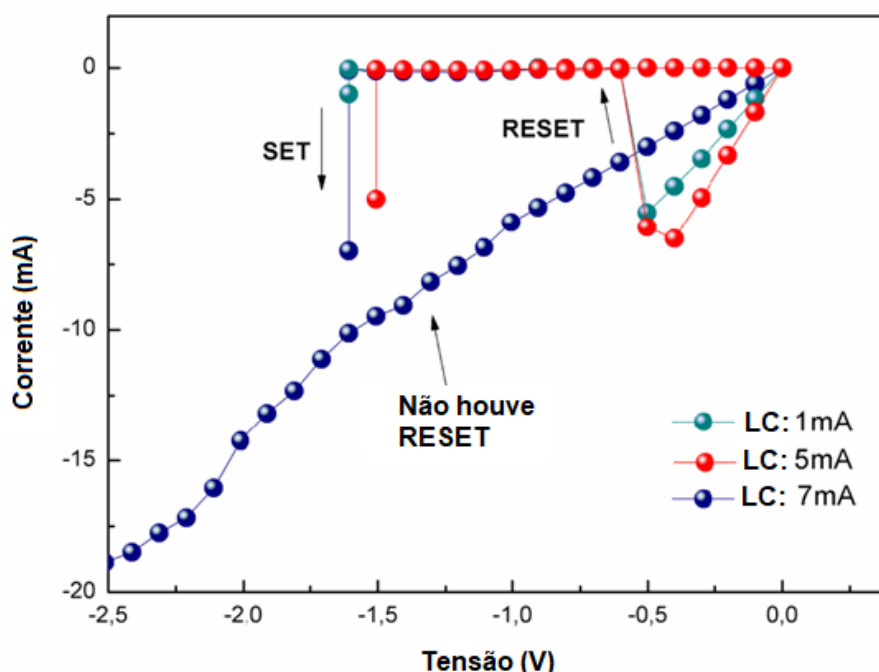
ômica (seta 3) e, ao atingir um valor de aproximadamente  $-0,6\text{ V}$ , o dispositivo comuta para o estado HRS (seta 4). Outros ciclos foram obtidos, mas não exibidos. Então, podemos afirmar que o comportamento de comutação resistiva foi apresentado por esta amostra. Por apresentar valores baixos de  $V_{\text{SET}}$  e  $V_{\text{RESET}}$ , este dispositivo possui potencial para aplicação em dispositivos RRAM.



**Figura 56-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA na polarização negativa.

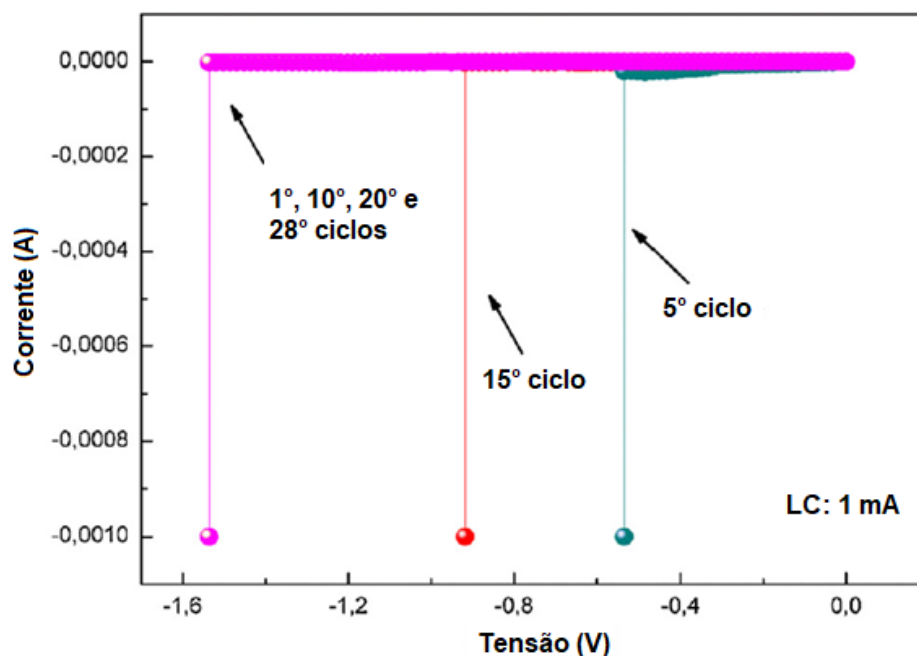
A figura 57 exibe as curvas  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA, 5 mA e 7 mA na polarização negativa exibindo a influência do LC no comportamento de comutação resistiva. O aumento do LC tem como consequência o fortalecimento do filamento condutor aumentando a sua resistência e isto implica que este filamento suporta uma densidade maior de potência. O resultado é que o filamento não consegue romper de forma reversível, e apenas ocorrerá a ruptura total para um LC de 7 mA. Esta ruptura total do filamento interrompe definitivamente os ciclos de comutação. Portanto,

um controle do LC pode melhorar significativamente a performance da comutação resistiva em dispositivos RRAM.



**Figura 57-** Curva  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA, 5 mA e 7 mA na polarização negativa exibindo a influência da LC no comportamento de comutação resistiva.

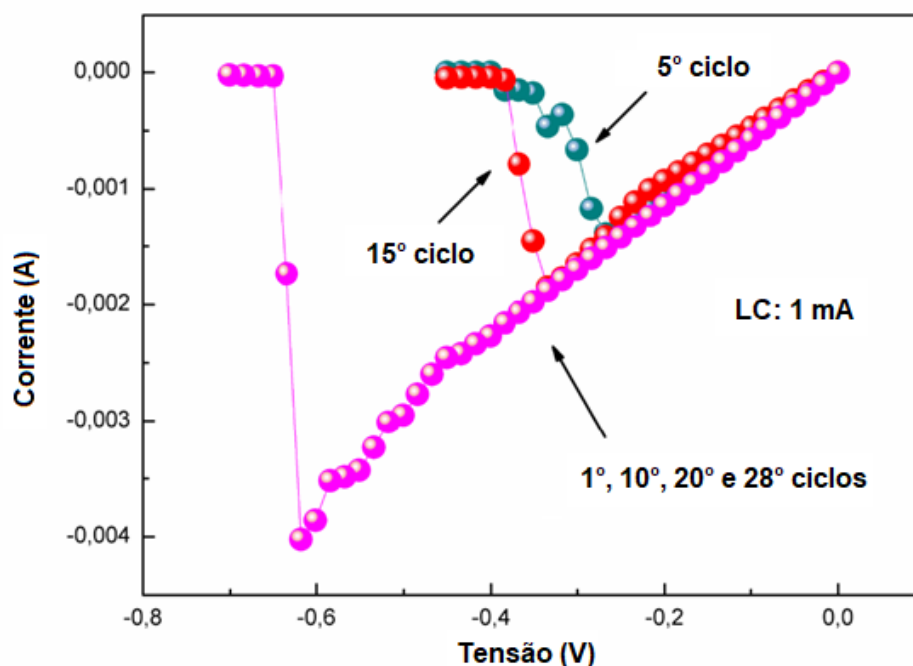
A figura 58 exibe o processo de SET para seis ciclos de comutação resistiva. Existe uma coincidência entre o 1°, 10° e 20° ciclo, já para o 5° e o 15° ciclo, a comutação para o LRS ocorre em valores distintos de tensão. Existe uma distribuição dos valores de tensão de SET, como podemos perceber neste resultado, mas a coincidência para quatro ciclos mostra que o dispositivo pode ser, de certo modo, estável. As diferenças entre os valores de  $V_{SET}$  devem-se ao fato de que no comportamento unipolar o efeito térmico domina o processo e o filamento pode ser rompido em qualquer local que seja menos resistente, e isso é aleatório e gera essa distribuição de valores de tensão para se alcançar o LRS. Notemos que o dispositivo apresenta boa repetibilidade, indicando sua possibilidade de aplicação em dispositivos de memória não volátil.



**Figura 58-** Curvas  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA exibindo apenas o processo de SET. O dispositivo apresenta boa repetibilidade.

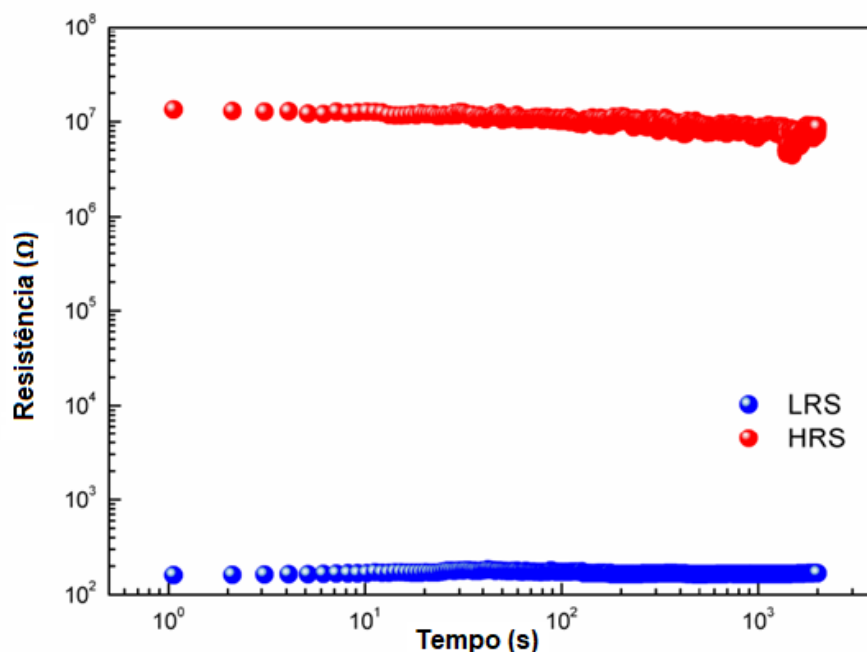
A figura 59 exibe o processo de RESET para seis ciclos de comutação resistiva. Existe uma coincidência entre o 1°, 10°, 20° e 28° ciclo, da mesma forma encontrada para o caso da figura 46 em que foram exibidos os processos de SET. O mesmo vale para o 5° e o 15° ciclo de a comutação. Os processos de RESET se comportam de maneira relacionada aos processos de SET: quando o dispositivo dá o SET num valor maior de tensão, adquirindo uma energia maior e formando um filamento mais fortalecido (para suportar maior densidade de corrente fluindo), o processo de RESET vai ocorrer em um valor também maior de tensão, como é encontrado na figura 58. Este resultado acaba reforçando a ideia da dimensão do filamento e como ele influencia o fluxo de corrente e, conseqüentemente, o comportamento de comutação resistiva. Ainda é preciso notar que a intensidade de corrente atingida na figura 46 também fortalece a ideia da dimensão do filamento, tendo em vista que filamentos mais

fracos suportam menos fluxo de corrente e, sendo assim, um mínimo aquecimento local já provoca o RESET.



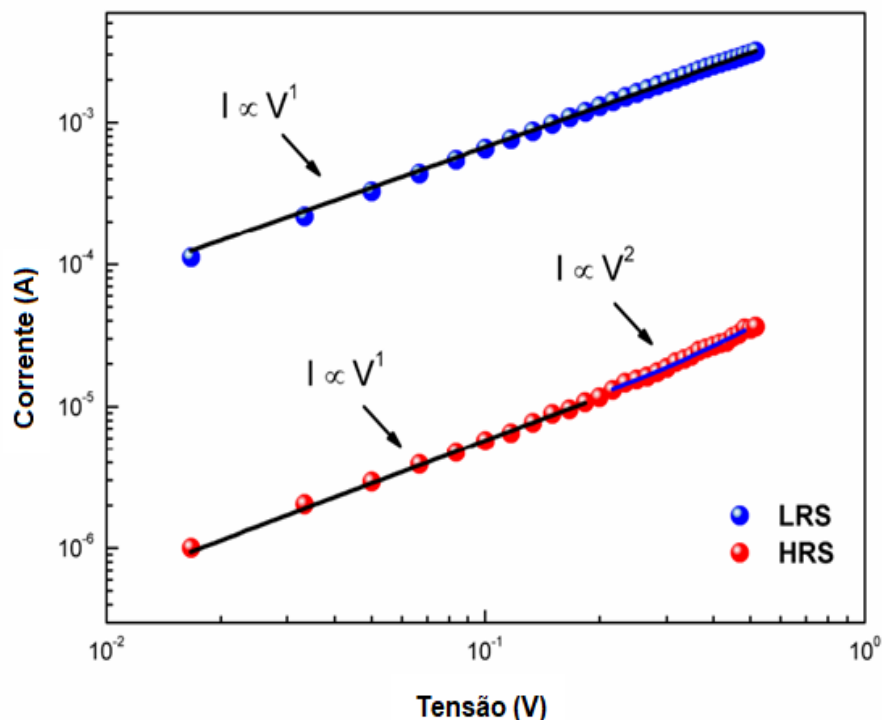
**Figura 59-** Curvas  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA exibindo apenas o processo de RESET. O dispositivo apresenta boa repetibilidade.

A figura 60 exibe a curva de retenção da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob tensão de leitura de - 0,1 V. A medida é feita após obtermos um ciclo de comutação, onde é feita uma tabela com o valor de tensão que o aparelho deve aplicar ao dispositivo (tensão de leitura, - 0,1V em nosso caso) para cada estado LRS e HRS, e a dependência da resistência com o tempo é então analisada. Como podemos ver na figura 60, os estados LRS e HRS são bastante estáveis e há uma nítida distinção entre os estados com aproximadamente 5 ordens de magnitude. Isto significa que as informações armazenadas neste dispositivo podem ser mantidas por mais de 10<sup>3</sup> segundos por dias ou semanas, o que evidencia a potencial aplicação deste dispositivo em dispositivos RRAM.



**Figura 60-** Curva de retenção da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO uma tensão de leitura de -0.1 V.

A figura 61 exibe o resultado do ajuste feito da curva  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA (figura 56) a fim de entender o seu mecanismo de condução de corrente nos estados LRS e HRS. Utiliza-se a escala log-log para plotar os dados  $I \times V$  e observa qual o comportamento é encontrado. Para o estado LRS é encontrado o mecanismo de condução ôhmico, que indica um comportamento filamentar. Para o HRS é encontrada duas regiões: em valores baixos de tensão é exibida uma relação linear de  $I \times V$ ; e para valores maiores de tensão é encontrada uma relação  $I \times V^2$  e isto indica que a condução de corrente no estado HRS é atribuída ao mecanismo SCLC, ou seja, a condução de corrente é controlada por armadilhas nas interfaces do filme e do eletrodo.



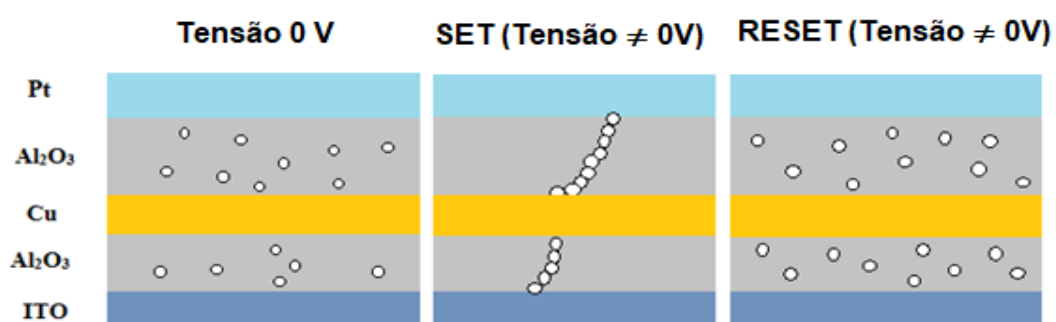
**Figura 61-** Ajuste feito da curva  $I \times V$  da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO sob LC de 1 mA a fim de entender o mecanismo de condução de corrente nesta amostra.

A figura 62 exibe uma representação esquemática do mecanismo de condução na amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO que leva ao comportamento de comutação resistiva encontrado.

A camada de cobre atua como um conector entre os filamentos formados nas camadas isolantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durante os ciclos de comutação resistiva. O resultado encontrado nas curvas  $I \times V$  mostram, através dos baixos valores de tensão em que ocorrem os processos de SET e RESET, que o filme isolante possuía grande densidade de defeitos de vacâncias de oxigênio que apresentaria filamentos preexistentes que, ao serem submetidos a uma tensão pequena, se uniriam e se conectariam à camada de Cu. Isso explica porque o dispositivo não necessitaria de valores altos de  $V_{SET}$  e  $V_{RESET}$ .



Como a corrente atinge valores pequenos antes de dar o RESET, podemos concluir que a camada de Cu facilita a interligação entre os filamentos no filme isolante, de modo que alcancem o SET de forma mais rápida limitando o diâmetro do filamento. Ou seja, um filamento fraco é formado e isso é percebido quando o RESET ocorre em valores baixos de tensão e ainda a intensidade que a corrente atinge antes do RESET também é baixa, pois o filamento não suporta uma quantidade mínima de fluxo de corrente, rompendo-se, consequentemente.



**Figura 62-** representação esquemática do mecanismo de condução na amostra Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /ITO.

## 5- Conclusões

O presente estudo teve por objetivo analisar o comportamento de comutação resistiva dos filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ .

Para a estrutura ZNO existem três tipos de amostras que foram produzidas a partir de alvos cerâmicos diferentes e apresentaram comportamentos distintos:  $\text{Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro}$ ,  $\text{Pt/ZnO/Cu/ITO}$  e  $\text{Pt/ZnO/Cu/Fenolite}$ .

O dispositivo  $\text{Pt/ZnO/Cu/Pt/ZnO/Vidro}$ , depositada à temperatura ambiente, não apresentou o comportamento de comutação resistiva, mas foi encontrado o comportamento de comutação *Threshold*, que é um tipo de comportamento não volátil, quando o processo de deposição do filme de  $\text{ZnO}$  ocorreu sob aplicação de uma temperatura de 200 °C. Este comportamento apesar de não ser empregado em memórias RRAM, é utilizado como interruptor eletrônico em circuitos elétricos.

Apenas as amostras de  $\text{Pt/ZnO/Cu/ITO}$  e  $\text{Pt/ZnO/Cu/Fenolite}$  o comportamento de comutação resistiva foi encontrado e apresentou uma boa estabilidade, repetibilidade, e ótima característica de retenção, no primeiro caso. O ajuste das curvas  $I \times V$  do dispositivo  $\text{Pt/ZnO/Cu/ITO}$  mostra que o mecanismo de condução durante o HRS é do tipo ôhmico, atribuído à uma corrente de fuga no dispositivo devido a filamentos pré-existentes no filme de  $\text{ZnO}$  (excesso de defeitos de vacâncias de oxigênio). A amostra padrão do dispositivo  $\text{Pt/ZnO/Cu/ITO}$  não exibiu comutação resistiva indicando que a camada de  $\text{Cu}$  possui o papel de favorecer o aparecimento da comutação resistiva através do aumento dos defeitos, provavelmente devido à oxidação da camada de  $\text{Cu}$ , gerando vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, diminuindo a resistência do dispositivo.

A amostra  $\text{Pt/ZnO/Cu/Fenolite}$  exibe um processo de formação em alto valor de tensão que pode ser explicado pelo fato de o alvo utilizado para a fabricação do filme ser possivelmente estequiométrico, e é preciso gerar os defeitos para poder formar os filamentos, modificando a resistência do filme.

Uma vez que o processo de SET é alcançado, os demais ciclos ocorrem em uma região de baixa tensão, devido à modificação da resistência causada pelo primeiro ciclo. Esse grupo de amostra foi fabricado por último para fins de testes iniciais a fim de se verificar a possibilidade de utilização do fenolite para este tipo de pesquisa. Como a amostra apresentou um ótimo resultado, será investigado com maiores detalhes futuramente.

Para a estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o comportamento de comutação resistiva foi observado e apresentou boa performance. O dispositivo exibiu 28 ciclos de comutação, e esta boa repetibilidade aliada ao resultado excelente de retenção indicam que esta estrutura pode ser empregada em dispositivos de memória não volátil (RRAM). O mecanismo de condução para o LRS foi atribuído à condução do tipo ôhmica e para o HRS o mecanismo de condução é sugerido ser SCLC que é caracterizado por duas regiões a serem analisadas: a região de baixos valores de tensão exibe uma condução ôhmica; já para a região de alta tensão, o fluxo de corrente segue a lei do quadrado de Child.

O presente estudo reporta resultados interessantes sobre as características elétricas dos filmes de  $\text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no campo de estudo dos dispositivos de memória, em que se busca características não voláteis para as memórias RAM.

Como perspectivas futuras, serão feitos estudos utilizando o material Polietileno tereftalato, conhecido como PET, a fim de obter dispositivos flexíveis, transparentes e de baixo custo. Além disso, o fenolite também será empregado para outro grupo de óxidos a fim de verificar a possibilidade de utilização deste material que também é de baixo custo.

## Referências

- [1] D. S. Jeong *et al.*, “Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 75, p. 076502, 2012.
- [2] R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, and K. Szot, “Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, 2009.
- [3] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, “Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 83, no. 1, pp. 1–59, 2014.
- [4] T. C. Chang, K. C. Chang, T. M. Tsai, T. J. Chu, and S. M. Sze, “Resistance random access memory,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 5, pp. 254–264, 2016.
- [5] H. Akinaga and H. Shima, “Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides,” *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 12, pp. 2237–2251, 2010.
- [6] S. Bhattacharjee, U. Das, P. K. Sarkar, and A. Roy, “Stable charge retention in graphene-MoS<sub>2</sub> assemblies for resistive switching effect in ultra-thin super-flexible organic memory devices,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 58, pp. 145–152, 2018.
- [7] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. W. Kim, and T. Lee, “Organic resistive memory devices: Performance enhancement, integration, and advanced architectures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 2806–2829, 2011.
- [8] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, “Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2,

no. 3, 2015.

- [9] Q. Li, L. Gao, Y. Li, and Z. Song, "Heterogeneous CFs induced unipolar and bipolar resistive switching behaviors in InGaZnO thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 1057–1063, 2018.
- [10] N. M. Khusayfan, A. F. Qasrawi, and H. K. Khanfar, "Impact of Yb, In, Ag and Au thin film substrates on the crystalline nature, Schottky barrier formation and microwave trapping properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 64, no. December 2016, pp. 63–70, 2017.
- [11] Z. Wang *et al.*, "Threshold Switching of Ag or Cu in Dielectrics: Materials, Mechanism, and Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 1–19, 2018.
- [12] J. Yoo, J. Woo, J. Song, and H. Hwang, "Threshold switching behavior of Ag-Si based selector device and hydrogen doping effect on its characteristics," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 12, 2015.
- [13] J. A. J. Rupp *et al.*, "Different threshold and bipolar resistive switching mechanisms in reactively sputtered amorphous undoped and Cr-doped vanadium oxide thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 4, 2018.
- [14] S. H. Chang *et al.*, "Occurrence of both unipolar memory and threshold resistance switching in a NiO film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 2, pp. 1–4, 2009.
- [15] P. Bousoulas, I. Michelakaki, and D. Tsoukalas, "Influence of Ti top electrode thickness on the resistive switching properties of forming free and self-rectified TiO<sub>2</sub> - X thin films," *Thin Solid Films*, vol. 571, no. P1, pp. 23–31, 2014.
- [16] J. Bin Yun *et al.*, "Random and localized resistive switching observation in Pt/NiO/Pt," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 6, pp. 280–282, 2007.

- [17] M.-C. Chen *et al.*, "Influence of electrode material on the resistive memory switching property of indium gallium zinc oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 26, p. 262110, 2010.
- [18] S. Seo *et al.*, "Electrode dependence of resistance switching in polycrystalline NiO films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 26, pp. 1–3, 2005.
- [19] Chih-Yang Lin *et al.*, "Effect of Top Electrode Material on Resistive Switching Properties of Film Memory Devices," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, no. 5, pp. 366–368, 2007.
- [20] T. M. Ding, Y. J. Chen, J. S. Jeng, and J. S. Chen, "Influences of top electrode reduction potential and operation ambient on the switching characteristics of tantalum oxide resistive switching memories," *AIP Adv.*, vol. 7, no. 12, 2017.
- [21] C. Chen, F. Pan, Z. S. Wang, J. Yang, and F. Zeng, "Bipolar resistive switching with self-rectifying effects in Al/ZnO/Si structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, 2012.
- [22] W.-Y. Chang, Y. C. Lai, T. B. Wu, S. F. Wang, F. Chen, and M. J. Tsai, "Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 2, p. 022110 (1-3), 2008.
- [23] A. H. N. Melo and M. A. Macêdo, "Permanent data storage in ZnO thin films by filamentary resistive switching," *PLoS One*, vol. 11, no. 12, pp. 1–10, 2016.
- [24] D. A. A. Santos, H. Zeng, and M. A. Macêdo, "Resistive switching: An investigation of the bipolar-unipolar transition in Co-doped ZnO thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 66, pp. 147–150, 2015.
- [25] A. N. Rodrigues, Y. P. Santos, C. L. Rodrigues, and M. A. Macêdo, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film multilayer structure for application in RRAM devices," *Solid. State. Electron.*, vol. 149, no. March, pp. 1–5, 2018.

- [26] M. M. Mallol, M. B. Gonzalez, and F. Campabadal, "Impact of the  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  stacking order on unipolar RRAM devices," *Microelectron. Eng.*, vol. 178, pp. 168–172, 2017.
- [27] B. Hudec *et al.*, "Resistive switching in  $\text{TiO}_2$ -based metal-insulator-metal structures with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barrier layer at the metal/dielectric interface," *Thin Solid Films*, vol. 563, pp. 10–14, 2014.
- [28] P. S. Chen *et al.*, "Improved endurance in ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film with a reactive Ti layer based resistive memory," *Solid. State. Electron.*, vol. 77, pp. 41–45, 2012.
- [29] W. G. Kim and S. W. Rhee, "Effect of post annealing on the resistive switching of  $\text{TiO}_2$  thin film," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 11, pp. 2153–2156, 2009.
- [30] H. Zhai *et al.*, "Resistive Switching Properties and Failure Behaviors of (Pt, Cu)/Amorphous  $\text{ZrO}_2$ /Pt Sandwich Structures," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 7, pp. 676–680, 2016.
- [31] Q. Zhang, C. Jia, W. Liu, and W. Zhang, "Effect of sweeping voltage and compliance current on bipolar resistive switching and white-light controlled Schottky behavior in epitaxial  $\text{BaTiO}_3$  (111) thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 544–549, 2016.
- [32] Y. C. Chang, C. J. Lee, L. W. Wang, and Y. H. Wang, "Highly Uniform Resistive Switching Properties of Solution-Processed Silver-Embedded Gelatin Thin Film," *Small*, vol. 14, no. 13, pp. 1–8, 2018.
- [33] W. Hu, X. Chen, G. Wu, Y. Lin, N. Qin, and D. Bao, "Bipolar and tri-state unipolar resistive switching behaviors in  $\text{Ag}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$  memory devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, pp. 1–5, 2012.
- [34] L. Zhang, H. Xu, Z. Wang, H. Yu, J. Ma, and Y. Liu, "Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in the double-layer  $\text{Ag}/\text{ZnS}-\text{Ag}/\text{CuAlO}_2/\text{Pt}$  memory device," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 338–341, 2016.

- [35] D. Xu, Y. Xiong, M. Tang, and B. Zeng, "Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching behaviors in vanadium doped ZnO films," *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 269–272, 2014.
- [36] X. Wu *et al.*, "Reproducible unipolar resistance switching in stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, pp. 18–21, 2007.
- [37] K. M. Kim, D. S. Jeong, and C. S. Hwang, "Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, p. 254002, 2011.
- [38] A. A. Fursina, R. G. S. Sofin, I. V. Shvets, and D. Natelson, "Origin of hysteresis in resistive switching in magnetite is Joule heating," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 24, pp. 1–7, 2009.
- [39] X. Zou *et al.*, "Charge trapping-detrapping induced resistive switching in Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>," *AIP Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–6, 2012.
- [40] W. Lü *et al.*, "Multi-Nonvolatile State Resistive Switching Arising from Ferroelectricity and Oxygen Vacancy Migration," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 24, pp. 1–8, 2017.
- [41] M. Guo *et al.*, "Resistive switching and ferroelectric properties in BiFeO<sub>3</sub> superlattice films," *Mater. Lett.*, vol. 228, pp. 13–16, 2018.
- [42] J. Trastoy, Y. Kalcheim, J. del Valle, I. Valmianski, and I. K. Schuller, "Enhanced metal–insulator transition in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal quenching after growth," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 9131–9137, 2018.
- [43] S. Won, S. Y. Lee, J. Hwang, J. Park, and H. Seo, "Electric field-triggered metal-insulator transition resistive switching of bilayered multiphasic VOx," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 14–22, 2018.
- [44] R. Waser and M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 833–40, 2007.



- [45] X. Cao *et al.*, "Effects of the compliance current on the resistive switching behavior of TiO<sub>2</sub> thin films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, no. 4, pp. 883–887, 2009.
- [46] S. Park, K. Cho, J. Jung, and S. Kim, "Annealing effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barriers in HfO<sub>2</sub>-based ReRAM devices on nonlinear resistive switching characteristics," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 10, pp. 7569–7572, 2015.
- [47] H. Zhai *et al.*, "Resistive Switching Properties and Failure Behaviors of (Pt, Cu)/Amorphous ZrO<sub>2</sub>/Pt Sandwich Structures," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 7, pp. 676–680, 2016.
- [48] E. Lim and R. Ismail, "Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey," *Electronics*, vol. 4, no. 3, pp. 586–613, 2015.
- [49] K. M. Chang, W. H. Tzeng, K. C. Liu, and W. R. Lai, "Modulation of The Eletrical Characteristics of HfO<sub>x</sub>/TiN RRAM Devices through the Top Electrode Metal" vol. 28, no. 2, pp. 119–126, 2010.
- [50] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura, and H. Takagi, "Resistance switching and formation of a conductive bridge in metal/binary oxide/metal structure for memory devices," *Japanese J. Appl. Physics*, vol. 47, pp. 6266–6271, 2008.
- [51] J. Y. Chen *et al.*, "Dynamic evolution of conducting nanofilament in resistive switching memories," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 3671–3677, 2013.
- [52] G. Niu *et al.*, "Geometric conductive filament confinement by nanotips for resistive switching of HfO<sub>2</sub>-RRAM devices with high performance," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, pp. 1–9, 2016.
- [53] M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. F. Karg, and B. P. Andreasson, "Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped SrTiO<sub>3</sub> for Resistance-Change Memory," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2232–2235, 2007.

- [54] K. C. Sekhar, K. Kamakshi, S. Bernstorff, and M. J. M. Gomes, "Effect of annealing temperature on photoluminescence and resistive switching characteristics of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer nanostructures," *J. Alloys Compd.*, vol. 619, pp. 248–252, 2015.
- [55] J. Song *et al.*, "Effects of ultrathin Al layer insertion on resistive switching performance in an amorphous aluminum oxide resistive memory," *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 9, pp. 2–4, 2010.